



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERIA DE
MATERIALES E INGENIERIA QUIMICA**

PROYECTO DE FIN DE CARRERA

***“FOTODEGRADACIÓN DE AGUAS DE PROCESO DE LA
INDUSTRIA TEXTIL”***

AUTOR:

DANIEL TERESA SERRANO

DIRECTOR:

ANTONIO AZNAR JIMENEZ.

CO- DIRECTOR:

JUAN CARLOS CABANELAS.

14 - MARZO- 2013

AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer a mis padres que siempre me han apoyado en todo y han luchado y trabajado para que yo tuviera una educación excepcional.

Gracias mama por tus grandes meriendas en mis largas horas de estudios y tus constantes cuidados para que no cesara en mi empeño. Gracias papa por tus sabios consejos que siempre me han ayudado a tomar la mejor decisión a mis problemas. Gracias a mi hermano que ha sabido aguantar mis cambios de humor y soportarlos con una sonrisa.

También quiero mencionar a todas esos grandes compañeros/as que se han convertido en amigos, y con los que he compartido horas de estudios, agobios, nervios y preocupaciones. Antonio, Víctor, David, Noemí, Miguel, Gonzalo, José Javier, Rocío, Pablo. No pueden faltar mis hermanos Denis, Soto, Andrés, Michel y mi consejera Andrea.

Por ultimo mencionar a un profesor en especial que ha sabido como nadie transmitirme el encanto de la electrónica, Ricardo Vergaz. A mis dos tutores por su ayuda inestimable y sobre todo por sacar tiempo que es preciado para ayudarme en mi trabajo, Juan Carlos Cabanelas y Antonio Aznar.

DANIEL TERESA SERRANO

“La tierra no es una herencia de nuestros padres, sino un préstamo de nuestros hijos”

INDICE

CAPITULO 0: RESUMEN.....	6
CAPITULO 1: OBETIVOS.....	7
CAPITULO 2: INTRODUCCÓN A LA FOTODEGRADACIÓN.....	7
2.1 – PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN.....	7
2.2 – FOTODEGRADACIÓN. METODOLOGIA Y COMPORTAMIENTO.....	11
2.2.1 – INTRODUCCIÓN A SEMICONDUCTORES. COMPORTAMIENTO.....	12
2.2.2- FOTODEGRADACIÓN SIN CANTALIZADORES.....	16
2.2.2.1- FOTODEGRADACIÓN CON PEROXIDO DE HIDROGENO.....	16
2.2.2.2 – FOTODEGRADACIÓN CON OZONO.....	17
2.2.2.3 – FOTODEGRADACIÓN ELECTROQUIMICA.....	18
2.2.3- FOTODEGRADACIÓN CON CATALIZADORES. FOTOCATALISIS	18
2.2.3.1 – FOTOCATALISIS CON DIOXIDO DE TITANIO.FOTOCATALISIS HETEROGENEA..	20
2.2.3.2 - FENTON Y FOTO- FENTON. FOTOCATALISIS HOMOGENEA.....	24
CAPITULO 3: FOTORREACTORES.....	28
3.1 – DISEÑO DEL REACTOR.....	28
3.1.1 - FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DISEÑO.....	31
3.1.1.1 – DISPOSICIÓN DEL CATALIZADOR.....	31
3.1.1.2 – CONCENTRACIÓN E ILUMINACIÓN DEL CATALIZADOR, DIAMETRO DEL REACTOR.....	32
3.1.1.3 – TIEMPO DE RESIDENCIA.....	34
3.2 – FOTORREACTORES SOLARES.....	34
3.2.1 - REACTORES CILINDRO – PARABÓLICOS (PTCs).....	35
3.2.2 – REACTORES SOLARES SIN CONCENTRACIÓN (SISTEMAS DE UN SOL).....	36
3.2.3 – REACTORES CILINDRO PARABÓLICOS COMPUESTOS (CPCs).....	38

CAPITULO 4: ANALISIS DE LABORATORIO DE DIFERENTES DERIBADOS DE CLOROFENOL Y SUS RESULTADOS.....42

4.1. ANÁLISIS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN EL ESTUDIO.....42

4.1.1 – FOTORREACTOR UTILIZADO.....43

4.1.2 – ESPECTROFOTÓMETRO.....45

4.1.2.1 – ESTUDIO DEL APARATO.....45

4.1.2.2 – CURVAS DE CALIBRACIÓN.....47

4.1.3 – ELCETRODO SELECTIVO DE CLORUROS50

4.1.3.1 – ESTUDIO DEL APARATO.....50

4.1.3.2 – CURVA DE CALIBRACIÓN.....51

4.2 - RESULTADOS.....52

4.2.1 - RESULTADOS ANALISIS ULTRAVIOLETA.....54

4.2.2 – RESULTADOS ANALISIS CLORUROS.....61

4.2.3 – RESULTADOS ANALIISIS FENOLES.....65

4.3. - DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....67

CAPITULO 5: FOTODEGRADACION EN LA INDUSTRIA TEXTIL.....70

5.1 – NORMATIVA VIGENTE REFERENTE A VERTIDOS LÍQUIDOS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL.....71

5.2 - FOTODEGRADACIÓN DE AGUAS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE FOTO – FENTON.....73

5.2.1 – EFECTO DE LA CONCENTRACIÒN DE H2O2.....78

5.2.2 - EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(II).....80

5.2.3 - .EFECTO DE LA TEMPERATURA.....82

5.2.4 – INFLUENCIA DE OTRAS VARIABLES.....83

5.2.4.1 – FILTRACIÓN PREVIA.....83

5.2.4.2 – ADICIÓN DEL PEROXIDO DE HIDROGENO A PULSOS.....84

5.2.5 – RESULTADOS FINALES DEL PROCESO.....85

5.3 – FOTODEGRADACIÓN DE AGUAS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE TiO_2	86
5.3.1 – FOTODEGRADACIÓN CON TiO_2 DEL COLORANTE ROJO AMARANTO...	86
5.4 COMPARATIVA ENTRE DEGRADACIÓN FOTO – FENTON O y TiO_2	91
CAPITULO 6: CONCLUSIONES.....	96
CAPITULO 7: BIBLIOGRAFIA.....	96

CAPITULO 0: RESUMEN.

Analizaremos y estudiaremos la reacción de diferentes componentes de la industria textil, al proceso de fotodegradación. Discutiremos sobre los diferentes tipos de fotodegradación que más se utilizan en la actualidad en dicha industria, y expondremos diferentes ensayos sobre estudios realizados en el campo.

La fotodegradación es uno de los procesos más utilizados para la eliminación en la industria textil de componentes tóxicos y nocivos para el medio ambiente. En este trabajo, expondremos en que consiste la fotodegradación y cuáles son los principales métodos que ofrecen mejores resultados. Con mejores resultados, nos referimos a los métodos que se acercan mejor a la degradación completa y no parcial de los componentes tóxicos vertidos a las aguas, entrando de esta manera dentro de los márgenes establecidos por la ley, y por lo tanto no peligrosos para la fauna, flora y el ser humano.

La hipótesis inicial parte de la idea que una muestra que contenga algún contaminante industrial, sometida a luz ultravioleta (la cual favorecerá la aparición de radicales OH^* , fundamentales para la eliminación de dichos contaminantes) y con la adición de diferentes catalizadores, en dichas condiciones debería de producirse la completa eliminación de productos nocivos. Como fuente de luz ultravioleta, tomaremos la luz solar, fuente inagotable y de coste cero.

Llevaremos a cabo un experimento en laboratorio, para comprobar y de esta manera analizar, los resultados que la luz ultravioleta genera en aguas contaminadas con clorofenoles.

El estudio bibliográfico nos permite saber que los procesos que mejor resultado ofrecen en la fotodegradación son:

- Fotodegradación Homogénea. (Proceso Foto – Fenton)
- Fotodegradación Heterogénea. (Fotocatálisis con dióxido de titanio)

Aunque ambos procesos ofrecen resultados cercanos al 99 % de la eliminación de compuestos nocivos, podremos comprobar que no se

puede utilizar de manera indiferente ambos procesos en todos los contaminantes, puesto que los tiempos de degradación son muy dispares, así como otros factores influyentes como son los costes que generan ambos procesos, llevándonos a realizar una valoración de los resultados frente al coste generado.

CAPITULO 1: OBJETIVOS.

Estudio sobre el estado del arte de la fotodegradación de aguas de proceso de la industria textil.

Analizaremos los distintos métodos utilizados y los más efectivos a la hora de la limpieza del agua de residuos contaminantes y tóxicos.

De la misma manera realizaremos un estudio más concreto de algunos de los contaminantes más comunes de dicha industria, y comentaremos dichos resultados evaluando la efectividad de los diferentes métodos utilizados.

CAPITULO 2: INTRODUCCION A LA FOTODEGRADACION.

2.1 - PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACION

Una de las características que mejor define la sociedad actual en lo que se entiende a países desarrollados es la producción de residuos.

Encontramos una relación directa entre el nivel de vida de una sociedad o país y la cantidad de residuos generados.

Aproximadamente, el 23% de la población mundial vive en países desarrollados, consume el 78% de los recursos y produce el 82% de los residuos. Además se ha de resaltar que el volumen de residuos crece de forma exponencial con respecto al nivel de industrialización de un país. Existen actualmente registradas unos cinco millones de sustancias conocidas de las que aproximadamente 70.000 son ampliamente usadas en todo el mundo, estimándose en unas 1.000 las nuevas sustancias químicas que cada año son incorporadas a la lista. (Acosta García, 2009).

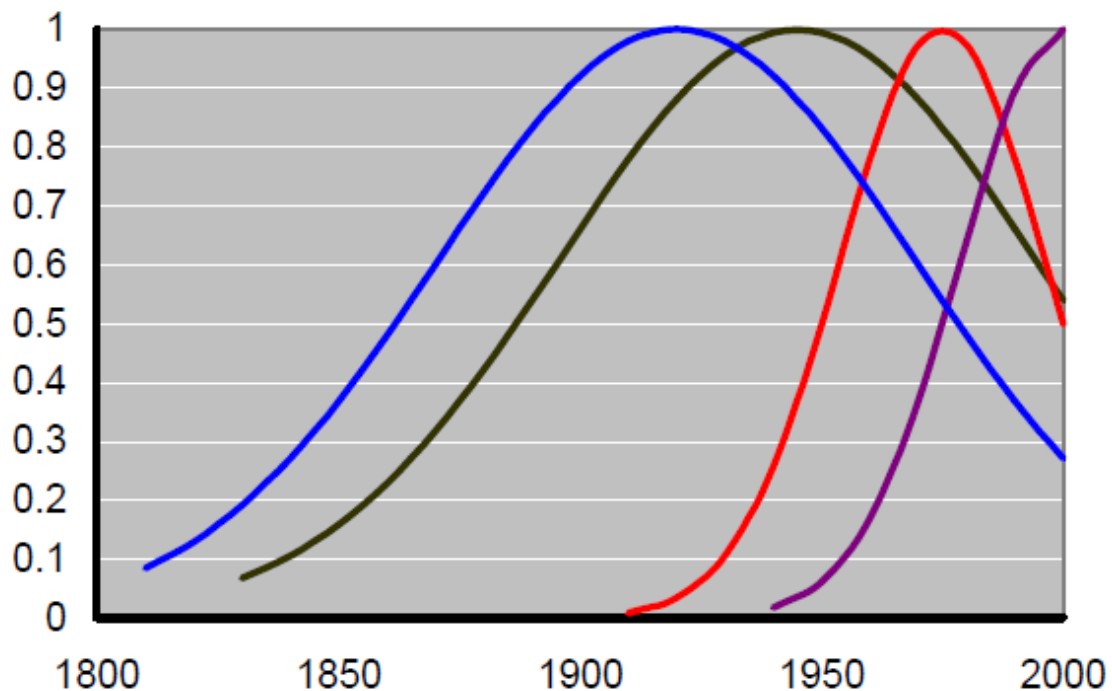


Figura 2.a: Evolución esquemática del grado de contaminación (en escala arbitraria) de las aguas naturales en países desarrollados sosteniblemente. Los trazos, de izquierda a derecha, representan desagües fecales municipales, efluentes industriales, nutrientes y micro contaminantes. . (Acosta García, 2009).

La necesidad de un crecimiento sostenible se contrapone con la realidad del crecimiento demográfico. Muchos países atraviesan una etapa de crecimiento no-sostenible, con logros macroeconómicos muy variables en los distintos países. Aún en los casos en los que los países han alcanzado interesantes progresos macroeconómicos, estos logros no se reflejan en la calidad de vida de grandes porciones de población. Esos grandes contrastes se reflejan en los problemas asociados con la gestión racional del agua, que no puede enfrentarse de forma uniforme, sino que hay muchos procedimientos

Una publicación realizada recientemente por el Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de Naciones Unidas (Decenio Internacional para la acción, “el agua fuente de vida” 2005 – 2015), describe de forma genérica los problemas que han tenido que atravesar las poblaciones en función del uso del agua, a medida que dicha sociedad iba avanzando.

Como podemos observar en la Figura 2.a los países sostenibles han sido capaces de solventar el nivel de contaminación generado, mediante los

distintos sistemas de desinfección de aguas. Esto hace que la gráfica referente a los países de nivel de desarrollo sostenible sea exponencial.

En contraste, los países de desarrollo no sostenible tienen un comportamiento que queda descrito en la Figura 2.b. No cabe duda de que muchos países en vías de desarrollo están en este caso. Se debe solventar problemas para reducir niveles de tóxicos como plaguicidas, etc. Para esto es necesario sistemas innovadores para enfrentar estos problemas.

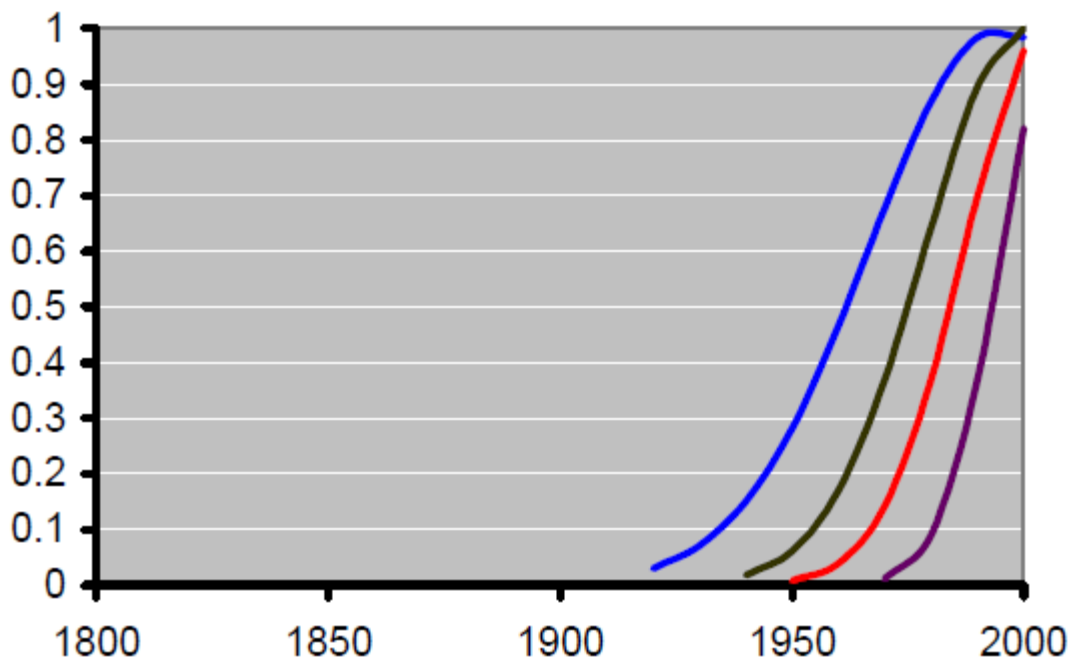


Figura 2.b: Evolución esquemática del grado de contaminación (en escala arbitraria) de las aguas naturales en países desarrollados no-sosteniblemente. Los trazos, de izquierda a derecha, representan desagües fecales municipales, efluentes industriales, nutrientes y micro contaminantes. (Acosta García, 2009)

Hasta hace relativamente poco tiempo, se confiaba en la capacidad de la naturaleza para auto – depurarse, pero con el tiempo los límites con los que la naturaleza podía lidiar y depurarse se han sobrepasado con creces.

Es por eso que se han establecido directivas europeas referentes al agua y sus diferentes usos. (Tratado constitutivo Unión Europea, 1980)

-Directiva de Aguas de Baño 76/160/EEC salvaguardando la salud de los bañistas y manteniendo la calidad de las aguas de baño.

-Directiva de Agua Potable 80/778/EEC salvaguardando la salud humana mediante el establecimiento de normas estrictas para la calidad del agua destinada al consumo humano.

-Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas 91/271/EEC controlando la polución, en particular eutrofización de aguas superficiales con nutrientes (particularmente nitrógeno y fósforo), procedente de aguas residuales urbanas.

-la Directiva de Nitratos 91/676/EEC controlando la contaminación procedente de la agricultura y ganadería, complementando la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas.

-Directiva de Sustancias Peligrosas 76/464/EEC y sus Directivas Filiales, controlando la contaminación de aguas superficiales con sustancias peligrosas procedentes de la industria.

-la Directiva Control y Prevención Integrada de la Contaminación 96/61/EEC (conocida como IPPC directiva) controlando la contaminación con sustancias peligrosas procedentes de grandes industrias y obligando a la reutilización de esas aguas.

Por otro lado, la política de residuos (90/C 122/02, Resolución de 7 de Mayo 1990) reitera la necesidad de cambiar hacia procesos de producción más sostenibles a través del desarrollo de tecnologías limpias con el objetivo final de alcanzar “descarga cero” en los procesos industriales. La política de Conservación de las Aguas precisa iniciativas con el objetivo de proteger el medio ambiente acuático y hacer más racional la utilización de los recursos de agua. Su objetivo es cambiar la gestión de las fuentes tradicionales aumentando la disponibilidad de agua utilizando “pantanos, trasvases, re-utilización y desalación, especialmente en zonas propensas a las sequías”.

El proyecto europeo RESITEX, financiado por la comisión europea a través del programa LIFE-Medioambiente y desarrollado por AITEX, establece que los parámetros permitidos de contaminantes vertidos en agua por la industria textil son: (DQO < 100mg/L, NH_3 < 15 mg/L, SST > 80 mg/L, Cl < 1200 mg/L, color: no detectable con una disolución 1/20). (RESITEX, 2007)

2.2 - FOTODEGRADACIÓN METODOLOGÍA Y COMPORTAMIENTO

Dado el alto aumento de los niveles de contaminación en el agua por parte de la industria así como de la población, los métodos tradicionales de depuración del agua se han quedado un poco cortos. Es por eso mismo que ha sido necesaria la utilización de otros métodos más avanzados que permiten una mejor depuración del agua. Dichos métodos se denominan, Técnicas Avanzadas de Oxidación (TAO).

Dichos métodos son utilizados para conseguir una mayor depuración del agua y por lo tanto llegar a los niveles establecidos por Europa en cuanto a contaminación del agua se refiere. Se puede usar como complemento posterior de un primer tratamiento del agua (tratamiento terciario), aunque también se puede usar como tratamiento único en función de las características del agua. (Gomes Bachiller, 2011)

Las técnicas avanzadas de oxidación consisten en la creación de especies con alto poder oxidante, que interactúan con compuestos orgánicos e inorgánicos. La especie de oxidación que se utiliza normalmente es el radical hidroxilo (OH^*) con un potencial de oxidación de (+ 2,8 V), este radical solo es superado como oxidante por el F_2 . Para la obtención de dicho radical Hidroxilo se utilizan lámparas de luz ultravioleta o la propia luz solar.

Algunas TAO,s, como la fotocatálisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar reducciones en contaminantes químicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados, entre ellos el que más aceptación y mejores resultados ofrece es el dióxido de titanio (TiO_2) (Véase Figura 2.2.a).

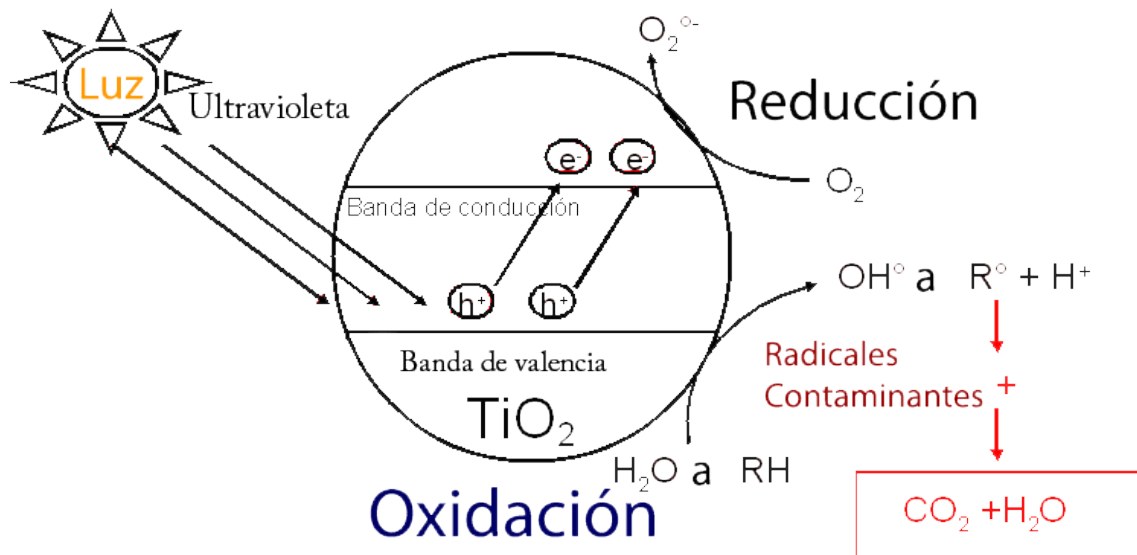


Figura 2.2.a: Reacción de una partícula de TiO_2 al ser irradiada con luz ultravioleta...

2.2.1 - INTRODUCCIÓN A SEMICONDUCTORES.

Como hemos mencionado anteriormente, en los métodos de oxidación avanzada se utilizan semiconductores para producir una mayor desinfección de las aguas contaminadas.

Si estudiamos el comportamiento de las diferentes sustancias frente al calor o la electricidad, podemos observar que son conductoras de la electricidad y el calor, caso de los metales, o son aislantes frente a ambos. La posibilidad que nos trae al caso es una tercera posibilidad, es aquella en la que su carácter conductor sea variable en función de las condiciones en las cuales se realiza la experiencia, a estos se les denomina semiconductores.

La estructura cristalina de los conductores metálicos, es tal que, los electrones exteriores están compartidos por todos los átomos. Dichos electrones pueden moverse libremente por todo el sólido. La conducción eléctrica es causa directa de la libertad de dichos electrones sometidos a la acción de un campo eléctrico aplicado. El nivel de Fermi se situará en este caso sobre una banda semillena.

El "Nivel de Fermi" es el término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto.

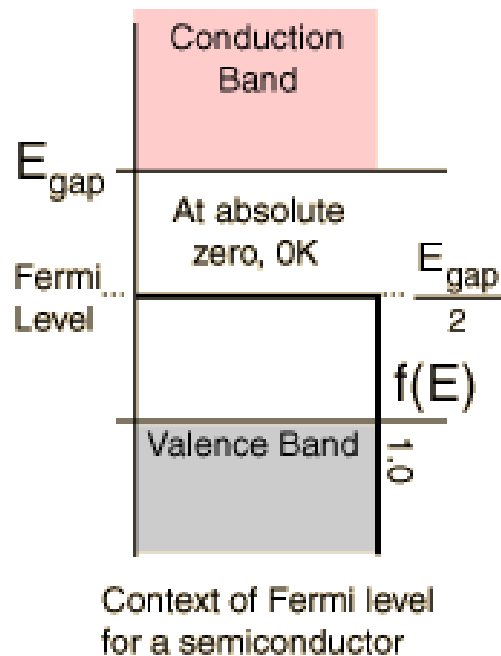


Figura 2.2.1.a: Nivel de fermi para semiconductores.

En los aislantes sólidos, su estructura es tal que, para amplios intervalos de temperatura, casi todos los electrones permanecen ligados a los átomos constituyentes, con lo que no se dispondrá de un número suficiente de cargas libres que se muevan a través del sólido cuando se aplique un campo eléctrico, es decir, no se tendrá conducción apreciable y el nivel de Fermi cae en la zona prohibida o “band gap”.

Los semiconductores sin embargo presentan la siguiente característica, a temperaturas muy bajas actúan como aislantes y a temperaturas muy altas o con cualquier otro método de aporte energético externo, conductores. (Figura 2.2.1.a)

En una amplia gama de temperaturas los semiconductores más característicos presentan una conducción eléctrica por medio de electrones que están presentes solo a causa del material cristalino que se considere, y no a causa de la presencia de elementos extraños o impurezas. A este tipo de conducción se la denomina conducción intrínseca.

La eficiencia de los semiconductores viene determinado por la diferencia de energía entre su banda de valencia y de conducción.

Definimos banda de energía prohibida (band gap) como la cantidad de energía, expresada en eV necesaria para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción.

En algunos cristales los átomos están unidos mediante enlaces covalentes, si la energía que se aporta es lo suficientemente alta, algún enlace se rompe perdiendo algún electrón que lo formaba.

Si la energía aportada ha sido igual o superior al “gap” o intervalo entre las bandas de conducción y valencia el electrón habrá pasado de la banda de valencia a la banda de conducción saltando la barrera energética que las separaban y que no es otra que la de la banda prohibida.

La diferencia más destacable entre un conductor y un semiconductor es que el puesto dejado por el electrón liberado como consecuencia de la energía recibida, se comporta como si fuera una nueva partícula libre con una carga positiva y una masa comparable a la del electrón. Esta pseudo partícula recibe el nombre de hueco.

Como en los semiconductores puros existen siempre en cantidades iguales, electrones de conducción y huecos, dichos materiales no serán lo suficientemente válidos para la mayoría de las aplicaciones prácticas de los semiconductores. De hecho, el desarrollo de estos no sería posible si no se tuviese la libertad de agregar al material puro cantidades pequeñas de sustancias que actuaran como dopantes y que añaden niveles intermedios a la estructura electrónica. De esta forma es posible la creación de semiconductores que presenten conductividad extrínseca (la debida a la adición de otros átomos) para una amplia gama de temperaturas bastante amplia.

Este resultado no puede lograrse sin más que añadir o quitar electrones al material puro original, ya que esto destruiría la neutralidad eléctrica del cristal. Lo que si podemos hacer es sustituir alguno de los átomos del semiconductor original por otros diferentes que tengan un electrón de valencia de más o de menos (todos elementos buscan tener 8 e⁻ en su última capa de valencia).

Se trata, por lo tanto de un electrón ligado (L). El ion positivo posee, pues, una carga fija que no puede ayudar a transportarla, es decir, no se trata de ningún hueco.

La propiedad que tienen determinados elementos de dar un elemento libre al cristal sin crear un hueco a la vez, ha hecho que se les denomine donantes. Se dice que hace al semiconductor “tipo n”, porque conduce la corriente principalmente mediante electrones de conducción, y es obviamente, de carácter negativo.

Es necesario tener en cuenta que siempre existirán huecos si la temperatura es superior al cero absoluto, porque algunos enlaces se rompen por efecto térmico. No puede olvidarse su existencia en un material “tipo n” a temperatura ambiente. En un material “tipo n” los electrones son los “portadores mayoritarios” de carga.

Caso opuesto a la anterior ocurre cuando se sustituye un átomo original por un elemento extraño de tamaño análogo pero con un electrón menos en su última capa de valencia. Al existir un hueco libre, los electrones de las inmediaciones trataran de cubrirlo, con lo que el hueco podrá “desplazarse”. A los elementos cuyos átomos producen dicho fenómeno en los semiconductores se les denomina aceptores. Como añaden huecos al material sin añadir los electrones de conducción correspondientes, se dicen que hacen al material de “tipo p”, este conduce fundamentalmente por huecos de carácter positivo.

En resumen se tendrá que los huecos son los portadores mayoritarios en el material “tipo p” y los minoritarios en los de “tipo n”

Desde el punto de vista de teoría de bandas, cuando se sustituye un átomo por otro de carácter donador se está introduciendo al mismo tiempo un nivel de energía próximo al de la banda de conducción. De forma semejante cuando se dopa o introducen impurezas aceptadoras se están introduciendo niveles de energía próximos a la banda de valencia. Tenemos que tener en cuenta que lo que se está introduciendo en ambos casos es un nivel de energía y no una banda porque el número de átomos de impurezas es muy pequeño, o lo que es lo mismo, están tan separados que no hay interacción entre ellos.

De los semiconductores el que mejor aceptación y resultados ha tenido en el tema de la foto degradación es el TiO_2 .

De las 4 estructuras de óxido de titanio existente en la naturaleza: anatasa (tetragonal), brookita (orto – rómbica), rutilo (tetragonal), y TiO_2 (monoclínico), las que presentan actividad foto catalítica son la anatasa y el rutilo (Figura 2.2.1.b). (Rafael Gómez, 2011)

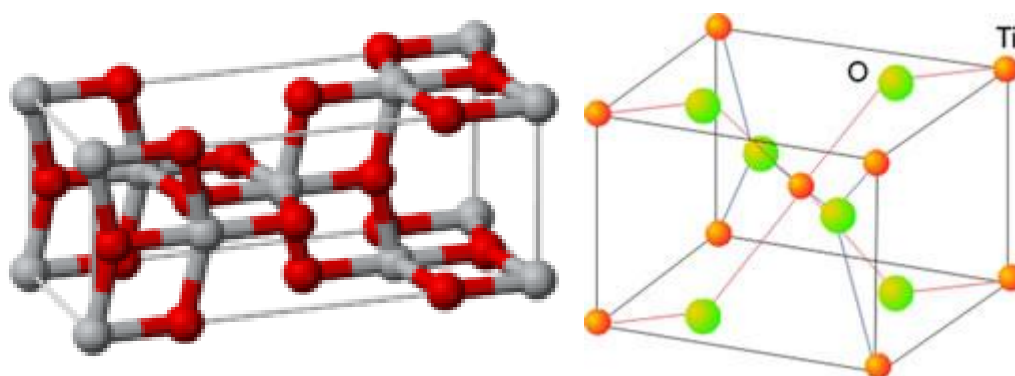


Figura 2.2.1. b: De izquierda a derecha, estructura cristalina de anatasa y rutilo.

2.2.2 - FOTODEGRADACIÓN SIN CATALIZADORES

Como hemos dicho anteriormente, la fotodegradación es una técnica avanzada de oxidación utilizada y aceptada por la industria como medio para la limpieza y desintoxicación de las aguas que se producen como desecho. Algunos de los métodos sin catalizador son el empleo de, ozono, peróxido de hierro y los métodos electroquímicos. Dichos métodos por si solos actúan con los elementos contaminantes del agua, pero el uso de una lámpara que genere luz ultravioleta y produzca radicales OH^* garantiza una descontaminación más efectiva.

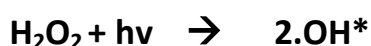
2.2.2.1 - FOTODEGRADACIÓN CON PERÓXIDO DE HIDROGENO

Este método se encuentra actualmente en fase de desarrollo y consiste principalmente en la descomposición del peróxido de hidrogeno mediante un catalizador o por fotólisis, presenta una ventaja clara con

respecto al resto y es que necesita cortos periodos de tiempo de residencia en el reactor.

Uno de los principales problemas que tiene dicho método reside en el peróxido de hidrogeno, es muy inestable por lo que muy pocos fabricantes lo producen y esto se transforma en unos precios de mercado muy elevados. Otro inconveniente es la fotólisis del peróxido de hidrogeno, la cual está restringida al dominio espectral del ultravioleta de longitud de onda inferior a 280 nm (UV-C o de alta energía) y su eficiencia, por tanto, puede verse fuertemente disminuida por el efecto filtrante de la radiación de los contaminantes dispersos o disueltos.

La fotólisis del peróxido de hidrogeno se realiza utilizando lámparas de vapor de mercurio de media o baja presión, siguiendo la siguiente reacción:



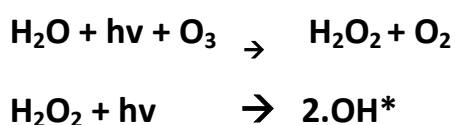
Una de las principales ventajas de este método reside en que la presencia de H_2O_2 acelera la formación de radicales OH^* .

2.2.2.2 - FOTODEGRADACIÓN CON OZONO

Otro tipo de tratamiento sin adición de catalizadores es la foto degradación mediante el uso del ozono. Presenta las mismas particularidades que el caso anterior con la diferencia de que el tratamiento térmico precisa de la adición de álcalis, lo que requiere un ajuste del pH después del tratamiento con los consiguientes efectos negativos en la salinidad en el caso de purificación de aguas potables. Este proceso presenta una eficiencia intermedia.

Requiere una fuerte inversión económica además de un equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente.

El proceso sigue la siguiente ecuación:



2.2.2.3 - FOTODEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA

Este tipo de fotodegradación no pertenece al tipo de degradación mediante la creación de radicales, pero sin duda merece una mención puesto que está siendo estudiada en la actualidad junta a las otras técnicas.

Su principal problema es, que todo proceso de degradación debe llevar a la completa eliminación del contaminante, esto parece suceder con los procesos electroquímicos ya que solo algunos compuestos orgánicos pueden eliminarse mediante este método.

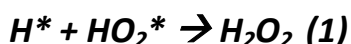
2.2.3 - FOTODEGRADACIÓN CON CATALIZADORES. FOTOCATÁLISIS

Como hemos mencionado anteriormente la fotodegradación consiste en la creación de radicales que eliminan los componentes tóxicos existentes en el agua de desecho. Hemos estudiado algunos casos de fotodegradación, pero como podemos comprobar en estudios realizados en algunos tóxicos a degradar, la degradación con la adición de reductores químicos como iones metálicos o compuestos halogenados producen mejores resultados en un tiempo menor y con una mayor respuesta reductora de la toxicidad. (Gómez, Rafael 2011).

Distintos estudios han demostrado que el TiO_2 es un fotocatalizador eficiente para la descomposición de distintos compuestos orgánicos, los cuales pueden ser degradados obteniendo CO_2 y H_2O . Estos procesos degradativos son posibles debido a la alta capacidad oxidativa de los huecos y radicales OH^* generados. La absorción de un fotón con suficiente energía da lugar a la separación de cargas debido a la promoción de un electrón a la banda de conducción y la formación de un hueco (h^+) en la banda de valencia. En la figura 2.2.1 se muestra el proceso cuando una molécula de TiO_2 es irradiada con luz ultravioleta.

Un semiconductor debe cumplir las siguientes condiciones, ser química y biológicamente neutro, fotocatalíticamente estable, eficiente al ser activado mediante radiación solar, barata y sencilla de producir. El TiO_2 cumple todas estas condiciones por lo que sus formas rutilo y anatasa son muy utilizadas para la fotodegradación.

Generalmente la degradación se incrementa al aumentar la concentración de catalizador debido a la presencia de mayor área superficial disponible para la absorción y degradación. Sin embargo, a partir de cierta concentración se reduce el paso de la radiación debido a la dispersión favorecida por la alta concentración del catalizador, además es sabido que altas concentraciones de catalizador favorecen reacciones que hacen más lento el proceso de oxidación. (Ecuación 1 y 2)



La constante de degradación disminuye notablemente al aumentar la concentración inicial del compuesto a degradar, esto se puede atribuir a varios factores: (Gómez, Rafael 2011)

- Aumenta la concentración inicial por lo que también aumenta la absorción llevando a una saturación en la superficie del catalizador.
- La generación y migración de los electrones, huecos fotogenerados y su reacción con los compuestos orgánicos son dos procesos que tienen lugar en serie, así cada etapa puede ser la limitante del proceso. A bajas concentraciones la reacción de los radicales con los compuestos orgánicos es la que controla el proceso y se incrementa al aumentar la concentración. Caso contrario sucede a altas concentraciones, la generación y migración de los radicales es la que controla el proceso y de esta forma la velocidad de degradación disminuye cuando aumenta la concentración.
- Al aumentar la concentración de contaminantes se aumenta de la misma manera la concentración de intermedios que pueden interferir en la degradación del compuesto inicial.

Insuflar oxígeno en el proceso de degradación es importante. Hay que tener en cuenta que el oxígeno es fuertemente electrófilo por lo que un aumento del mismo reduce la reacción de recombinación. Sin embargo a concentraciones demasiado altas de oxígeno se ralentiza la velocidad de degradación. Esto es debido a una alta hidroxilación de la superficie, que inhibe la absorción de los compuestos orgánicos a degradar.

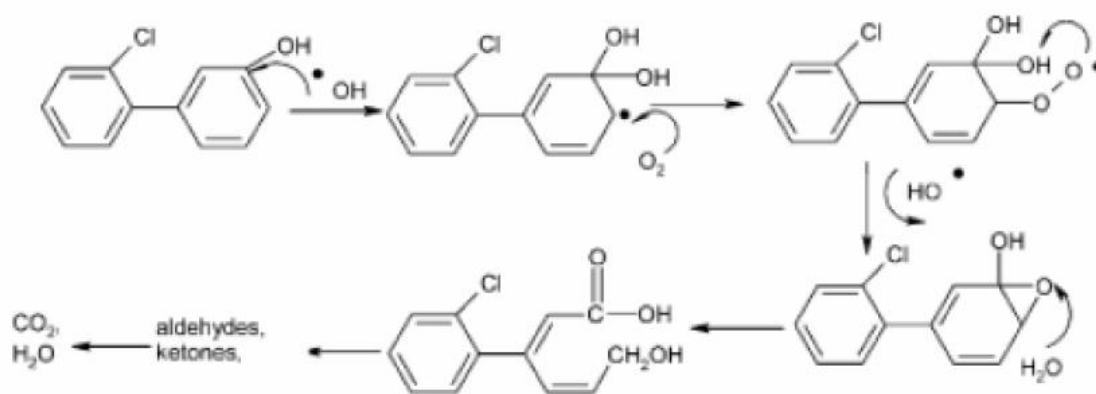


Figura 2.2.3.a: Intervención del oxígeno y sus etapas en la fotodegradación.

Algunos estudios han puesto de manifiesto una dependencia lineal entre la formación de radicales OH^* y la presión de O_2 . (Ollis, 1991)

2.2.3.1 FOTOCATÁLISIS CON DIÓXIDO DE TITANIO.FOTOCATALISIS HETEROGENEA

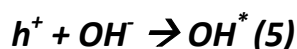
Como hemos mencionado anteriormente la fotocatálisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatálisis. Ambos, luz y catalizador son necesarios para acelerar o alcanzar una reacción química. De esta manera podemos decir que la fotocatálisis heterogénea y homogénea consiste en la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador.

Uno de los mejores semiconductores y que mejores resultados ofrece como catalizador es el ya mencionado dióxido de titanio (TiO_2), y como hemos expuesto anteriormente de sus dos formas más utilizadas es la anatasa la forma más usada por tener una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxica, es estable en solución acuosa y no es costosa.

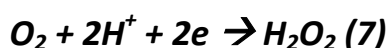
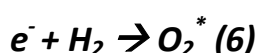
Para el caso de TiO_2 en forma anatasa, se somete a radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia. (Ecuación 3)



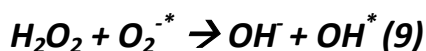
En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con moléculas de H_2O absorbidas como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo (OH^*). (Ecuación 4 y 5)



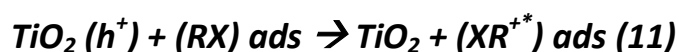
Los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrogeno. (Ecuación 6 y 7)



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrogeno generan más radicales hidroxilos (OH^*). (Ecuación 8, 9 y 10)



Por último, el radical hidroxilo generado, provoca la completa mineralización (proceso global de conversión del nitrógeno orgánico en nitrógeno mineral) (6) de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/deserción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalitica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa. (Ecuación 11)



A continuación en la figura 2.2.3.a vemos un esquema detallado de los procesos anteriormente indicados.

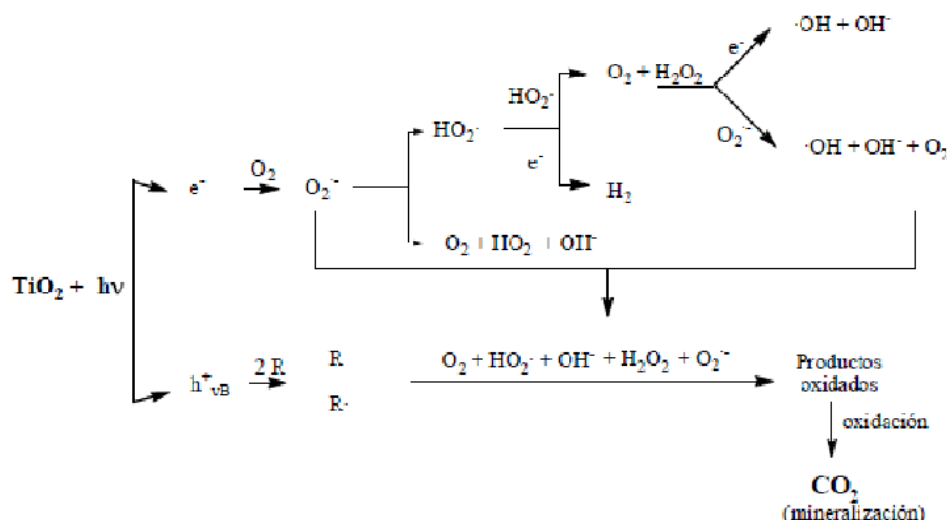


Figura 2.2.3.a: Esquema detallada del proceso de fotodegradación con TiO_2

Existen varios factores que influyen en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico.

El Catalizador: En principio, cuanto mayor sea la presencia del catalizador, mayor será la eficiencia obtenida, sin embargo a medida que aumenta la presencia del catalizador aumenta de la misma manera el número de las partículas presentes en el proceso y por lo tanto la turbidez dificultando de esta manera la difusión de la luz ultravioleta.

Temperatura y pH: Como en la mayoría de las reacciones fotoasistidas la catálisis heterogénea no es sensible a pequeñas variaciones de la temperatura, por lo que las etapas de proceso que son más fuertemente dependientes de este parámetro, como la adsorción, desorción, y migración superficial, no parecen ser las etapas controlantes. En principio el pH no afecta notablemente este tratamiento puesto que se han obtenido buenos resultados empleando TiO_2 a diferentes rangos de pH, pero también se ha podido comprobar que este afecta al tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del TiO_2 debido a su carácter anfotérico (sustancia que puede reaccionar como un ácido o como una base). Debemos trabajar en un punto diferente al isoelectrónico (pH al que una sustancia anfótera tiene

carga neta cero) (6) para el TiO_2 (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada.

Longitud de onda e intensidad de la luz: EL dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hueco. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda (mayor energía) ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UVC) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada.

Concentración inicial del contaminante: Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir – Hinshelwood

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} \text{ inicial} = -k \frac{K'C}{1 + K'C}$$

K' = constante de adsorción del compuesto

k = constante de velocidad de reacción

Oxígeno: Los huecos generados en la fotocatálisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de estos con los huecos. El oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilo. La presencia del oxígeno es fundamental por lo tanto para la degradación. Se ha

comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente.

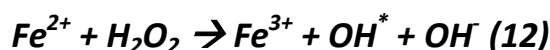
Calidad del agua a tratar: Al igual que ocurre con un exceso de catalizador, la presencia de elementos que provoquen turbidez en el agua, ya sean sólidos en suspensión así como materia orgánica e inorgánica, interfieren en la interacción con la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo de manera considerable la eficacia de la reacción de desintoxicación.

Sin embargo este método cuenta con una serie de ventajas que lo hacen singular y por lo tanto el método más utilizado. Algunas de ellas son:

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos.
- Este proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica incluidas mezclas complejas.
- Las sustancias contaminantes a eliminar, desaparecen en un único proceso sin necesidad de ser extraídas del medio en el cual se encuentran disueltas.
- El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C.

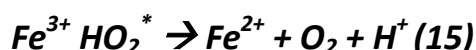
2.2.3.2 - FOTO- FENTON. FOTOCATÁLISIS HOMÓGENEA

La generación de los radicales hidroxilo tiene lugar al combinar peróxido de hidrógeno y una sal de hierro (II), esta mezcla se denomina Fenton. (Ecuación 12)

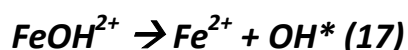


El ion Fe (III) puede reducirse por reacción con el H₂O₂ y formar de nuevo ion Fe (II) y más radicales hidroxilo (OH^{*}). Este segundo proceso se denomina “Fenton – like”. Este proceso es más lento que el proceso Fenton.

El mecanismo global resulta de carácter catalítico. Para ello, es necesario que el peróxido se encuentre en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida. (Ecuación 13, 14 y 15)



La presencia de una fuerte luz que actúe en la ya mencionada banda del ultravioleta es lo que conocemos como proceso Foto – Fenton, y en este caso el reciclaje de Fe (III) es posible a través de un proceso fotorreductor. (Ecuaciones 16 y 17)



Requiere radiaciones de hasta 410 nm, con esto queremos decir que puede llegar a tener lugar con la participación de la luz solar. (Figura 2.2.3.2.a)

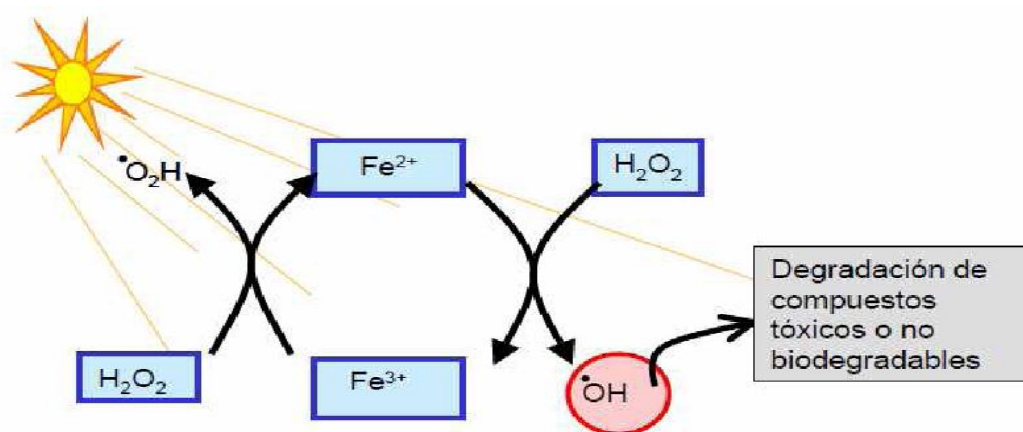
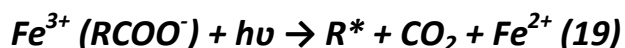
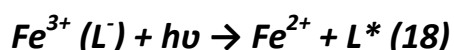


Figura 2.2.3.2.a: Proceso Fenton con la implicación de la luz solar.

Se ha demostrado que ciertos compuestos orgánicos generan intermedios capaces de formar complejos fotosensibles con Fe (III) y de regenerar de esta manera el Fe (II) (ecuación 18). Este proceso ha sido probado con éxito en los complejos formados entre Fe (III) y ácidos

carboxílicos (ecuación 19), especies que aparecen en grandes cantidades como intermedios de degradación en las reacciones de Fenton. Se ha demostrado también que la adición de estos compuestos orgánicos, ligandos (L) (iones o moléculas que rodean a un metal), junto con el reactivo de Fenton incrementa el rendimiento de las reacciones de oxidación. (Blanco, José 2009)



Existen diferentes factores que influyen en el proceso, los principales son:

-pH: Como se ha comentado anteriormente, el proceso Fenton depende del pH del medio de reacción. La velocidad de las reacciones tiende a ser máxima en un pH cercano a 2,8. El valor optimo se encuentra entre 2,5 y 2,8, donde el Fe (III) existe en solución mayoritariamente como $Fe(OH)^{2+}(H_2O)_5$.

A pH excesivamente bajos (menos de 2), y a partir del Fe (II) se produce la formación de $Fe(OOH)^{2+}$ que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de OH^* . Además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro.

-Relación Fe (II)/ H_2O_2 : La dosis de H_2O_2 influye fundamentalmente sobre la eficiencia del proceso mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética. Como ocurría con el TiO_2 , un aumento de reactivos da como resultado un aumento de la eficacia y de la velocidad de reacción. Sin embargo un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas. Un exceso de peróxido de hidrogeno daría lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilos la cual es una reacción no deseada. (Ecuación 20)



- Temperatura: La velocidad de oxidación aumenta con la temperatura. A presión atmosférica, el rango recomendable de operación es entre 25 y 45 °C, si se sobrepasa los 50 °C, ocurre una

descomposición acelerada del peróxido de hidrogeno en oxígeno y agua y la precipitación del hierro en forma de hidróxido debido a que su producto de solubilidad disminuye. Operando a presiones de hasta 3 atmosferas se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100 °C sin riesgo de descomposición del peróxido.

Esto es muy conveniente para el tema que nos ocupa, en cuanto a la degradación de contaminantes por parte de la industria textil. La industria textil tiene unas temperaturas muy elevadas en su proceso de producción, por lo que no será necesario aplicar un aporte energético extra.

- Concentración de aniones inorgánicos ciertos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales $\cdot\text{OH}$ o forman especies no reactivas con el hierro. Algunos estudios han mencionado la disminución de la velocidad del proceso debido a la presencia en altas concentraciones de fluoruros y sulfatos, ya que reducen la reactividad del Fe(III) a través de mecanismos de coordinación y secuestrando radicales hidroxilo

El proceso Foto – Fenton es un proceso muy utilizado porque presenta una serie de ventajas muy notables, algunas de ellas son:

- El Fe (II) es muy abundante en la Tierra, no es toxico y es muy seguro.
- El peróxido de hidrogeno es fácil de manejar (aunque hay que tener cuidado puesto que se trata de un fuerte oxidante, y al contacto con otros materiales puede causar fuego) (7) y ambientalmente benigno.
- No se forman compuestos clorados nocivos como con otras técnicas oxidativas.
- No existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.
- El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo
- El proceso Foto – Fenton puede realizarse bajo radiación solar, una fuente barata y renovable de energía.

CAPITULO 3: FOTORREACTORES.

3.1 - DISEÑO DEL REACTOR

Existen varios factores influyentes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico puesto que la introducción de un catalizador sólido complica el proceso, puesto que añadimos otra fase al sistema y necesitamos incluir una etapa posterior de separación del catalizador.

En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar los parámetros convencionales tales como distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc., que juegan un papel relevante. Es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir el diseño de un fotorreactor que sea eficiente.

Hasta la fecha, la investigación realizada en laboratorio se ha basado, en la creación de dispositivos experimentales en los cuales la eficiencia no era un factor relevante y en los cuales la prioridad era la obtención de unas condiciones experimentales que permitiesen una adecuada reproducibilidad de resultados para la obtención de un conocimiento exhaustivo sobre la influencia de los diferentes parámetros relevantes del proceso. Esta idea de fotorreactor que resulta adecuado desde un punto de vista científico, no es suficiente cuando se intenta realizar un cambio de escala para poder llevar a una aplicación práctica los conocimientos generados.

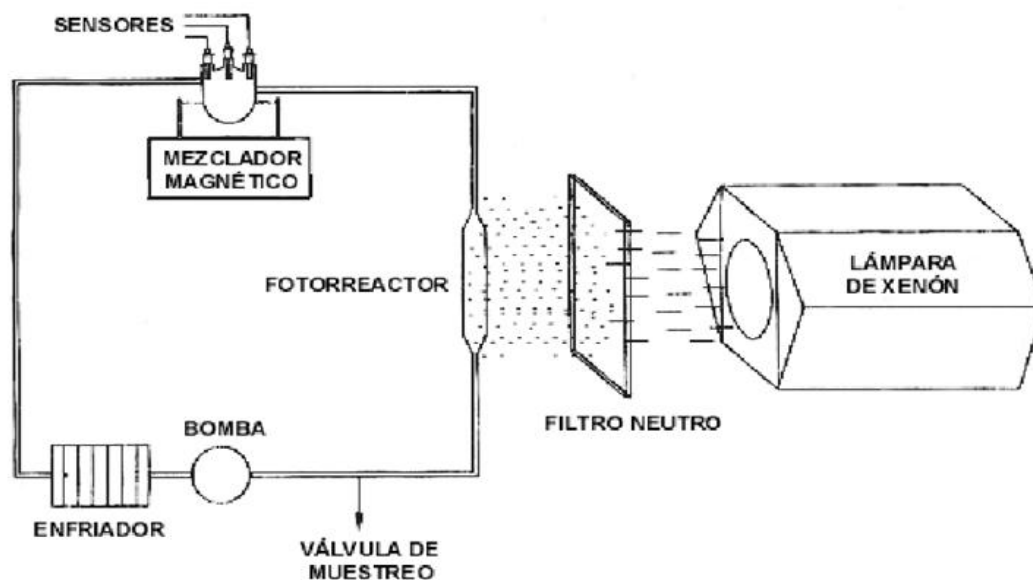


Figura 3.1.a: Fotorreactor en un sistema con recirculación

Los dos sistemas de fotorreactores más utilizados en laboratorio son:

- Fotorreactor con recirculación. (figura 3.1.a)
- Fotorreactor de mezcla perfecta continuamente agitado. (figura 3.1.b)

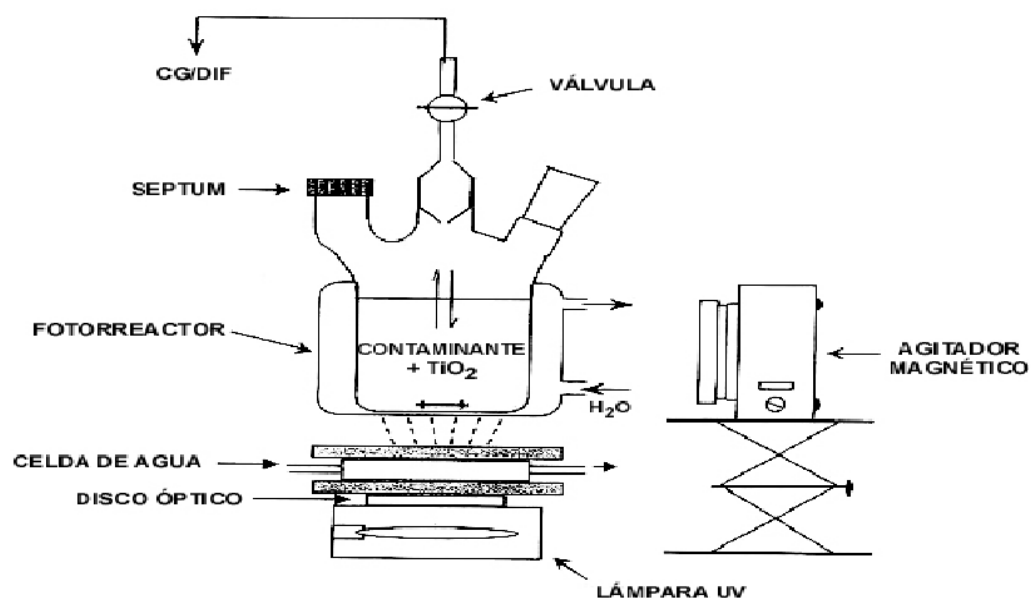


Figura 3.1.b: Fotorreactor de mezcla perfecta continuamente agitado

Este tipo de configuraciones usadas en laboratorio, solo un determinado número de fotones son interceptados por el reactor por lo que, desde un punto de vista práctico son altamente ineficientes.

Hasta el planteamiento de las primeras plantas piloto, no aparecen diseños optimizados de reactores para procesos de fotocátalisis de TiO_2 .

Estas primeras plantas aparecen a finales de los 80 y consideran reactores que utilizaban la luz solar. Estos primeros sistemas utilizaron colectores cilíndricos parabólicos, inicialmente diseñados para aplicaciones térmicas, que fueron modificados simplemente remplazando el tubo receptor por un tubo de Pyrex a lo largo del cual fluía el agua contaminada. Desde entonces a lo largo de la historia han surgido nuevos e innovadores sistemas que perfeccionan el anteriormente citado, con la idea de obtener una mayor eficiencia y disminuir el coste.

Una de las cuestiones prioritarias a la hora del diseño de fotorreactores es, si vamos a trabajar con luz concentrada o vamos a trabajar con sistemas sin concentración lumínica. Los sistemas de concentración presentan la ventaja de tener un área de reactor sustancialmente menor, lo que puede significar un volumen más reducido de reactor, un circuito menor y una mayor facilidad para confinar, controlar y manipular el fluido que se pretende tratar. La utilización de reactores que van a trabajar con alta irradiación o radiación concentrada parece lógica, desde los puntos de vista tanto económico como ingenieril, cuando se trate de reactores que presenten una alta complejidad, elevada calidad en sus materiales, o costosos mecanismos de soporte o fijación del catalizador.

Tenemos que tener en cuenta 3 importantes desventajas de los reactores con concentración a alta irradiancia frente a los sistemas sin concentración.

- Invalidación para el uso de la luz solar ya que no pueden concentrar la radiación solar difusa. Esto no es importante en el caso de aplicaciones térmicas de la radiación solar dado que la radiación difusa es una pequeña fracción de la radiación solar total.

- Mayor complejidad, coste y como consecuencia necesita un mayor mantenimiento.
- la relación entre la velocidad de las reacciones fotocatalíticas (r) y la intensidad de irradiación incidente en los foto-reactores (I) varía al aumentar esta última. (Blanco, Julián)

Otro aspecto relevante a la hora del diseño de reactores es la dificultad para poder comparar diferentes reactores entre sí, lo que suele complicar tanto el diseño de nuevos reactores como su optimización.

Esto es debido, a la complejidad del sistema fotocatalítico, a las importantes diferencias que suele existir entre fotorreactores distintos cuando además varía la escala entre ellos y a los diferentes parámetros que intervienen en el proceso.

3.1.1 - FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DISEÑO

3.1.1.1 – DISPOSICIÓN DEL CATALIZADOR

En el tratamiento de aguas, resulta evidente que la disposición del catalizador es el primer requisito que debemos tener en cuenta a la hora de construir nuestro reactor. La disposición del catalizador dentro del reactor, así como el tipo de soporte inerte a utilizar, si no se quiere trabajar con suspensiones, es un aspecto todavía a desarrollar ya que existen múltiples propuestas y no hay acuerdo sobre cuál sería más idónea.

Se ha usado para ello tanto vidrio (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo por donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso metales.

Estos soportes pueden ser en forma de malla, reticulares, polímeros, etc...Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de en suspensión son más que claras:

- Evitamos tener que realizar la separación del catalizador una vez realizado el proceso.
- Recuperación en condiciones óptimas que permiten reutilización.
- Resuspensión del sólido como paso previo del proceso.

Sin embargo la utilización de soportes presenta de la misma manera una serie de desventajas.

- La disminución de superficie de TiO_2 activada, en un determinado volumen de reactor, en comparación con el mismo volumen con catalizador en suspensión
- Limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales. Este efecto es más intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, no aprovechándose una buena parte de ella.
- Dificultades para conseguir una correcta iluminación, cuando la fuente de fotones no se sitúa en el interior del reactor. Este problema se acentúa cuando trabajamos con luz solar.
- Aumento de la pérdida de carga del reactor. Trayendo esto como consecuencia un aumento de los costes energéticos y de capital, puesto que necesitamos de sistemas de bombeo de mayor potencia.

3.1.1.2 - CONCENTRACIÓN E ILUMINACIÓN DEL CATALIZADOR, DIAMETRO DEL REACTOR.

Según se ha podido comprobar en varios estudios referentes al tema, la forma en que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico de esta en su interior son fundamentales para determinar la concentración óptima del catalizador.

- Si la lámpara está en el interior del reactor y coaxial con este, la concentración de catalizador debe ser muy alta para una óptima degradación (varios gramos por litro) si el camino óptico es muy corto (varios mm). En cambio la concentración del catalizador debe ser baja (cientos de mg por litro) si alcanza varios centímetros
- En el caso de que la lámpara se encuentre en el exterior (1-2 cm máx.) la degradación óptima se consigue con 1-2 g/l de catalizador.
- En el caso anterior de que la lámpara se encuentre en el exterior (similar a lo que se produce en un reactor iluminado por radiación solar) pero el camino óptico alcance varios centímetros, la

concentración óptima sería de unos cientos de miligramos por litro. Esta afirmación la realizamos teniendo en cuenta que la luz es el factor limitante, y obviando el hecho de que en un cilindro la corona circular exterior implica un volumen de reacción muy superior a la corona circular interior y por lo tanto la velocidad de reacción será mayor.

En todos los casos anteriormente citados, tenemos que tener en cuenta el efecto de “apantallamiento” que se produce cuando la concentración del catalizador es muy alta. La velocidad de reacción disminuye debido a la excesiva opacidad de la disolución, que impide que el catalizador de la parte más interna del reactor se ilumine. Como hemos mencionado anteriormente, todos los casos mostrados anteriormente se deben a diferentes experiencias realizadas en laboratorio y no dejan de ser aproximaciones.

La intensidad de iluminación afecta a la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de catalizador. A mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración de catalizador. Además la dispersión y absorción de la luz provoca un descenso aproximadamente exponencial de la densidad fotonica, a lo largo del camino óptico recorrido dentro de una suspensión de catalizador.

Por todo ello, se hace necesario determinar experimentalmente la concentración de catalizador óptima para cada tipo de reactor considerado con el objetivo de determinar, en el caso de procesos en fase acuosa, la concentración mínima a la que se obtiene la velocidad de reacción máxima.

En estrecha relación con la concentración de catalizador se encuentra otro parámetro importante de diseño, como es el caso de las dimensiones del reactor, ya que en cualquier proceso fotocatalítico se debe de garantizar que el máximo número posible de fotones útiles que llegan a dicho reactor es utilizado por el mismo, evitando que los fotones salgan sin interceptar una partícula objeto de absorción de radiación.

3.1.1.3 –TIEMPO DE RESIDENCIA.

Otro parámetro importante es el tiempo de residencia o tiempo que el fluido va a estar expuesto a la radiación en su paso por el reactor. Este parámetro pierde relevancia en el caso de procesos de recirculación (aquellos procesos en los que el tiempo necesario para la degradación deseada excede notablemente el tiempo de residencia y es necesario realizar una serie de ciclos sucesivos de paso del fluido del reactor). Sin embargo este parámetro adquiere un valor importante cuando se pretende completar el proceso fotocatalítico con un único paso por el reactor, ya que en este caso hay que conseguir que el tiempo de residencia en el reactor sea, por lo menos, igual al tiempo requerido para el proceso de fotodegradación.

Una forma de controlar el tiempo de residencia, como es evidente, es la regulación del caudal. No siempre será posible regular dicho caudal por cuestiones del propio proceso que genera dicho caudal o bien por posibles restricciones del propio proceso fotocatalítico.

En el caso de aplicaciones que impliquen el uso de luz solar, deberán reconsiderarse procesos fotocatalíticos de recirculación ya que no va a ser posible garantizar procesos en línea con una fuente de luz no controlable como es el sol.

3.2 – FOTORREACTORES SOLARES.

En los últimos años, como ya hemos comentado en el apartado 2.1, la industria ha aumentado así como el nivel de la población mundial, haciendo que se tomen medidas para el control de residuos así como tratamiento de aguas. Un medio de tratar dichas aguas, como hemos estado estudiando a lo largo de varios temas es la fotodegradación, dentro de este ámbito de depuración de aguas donde más se ha invertido es en la investigación de dispositivos para usar luz solar. Esto es debido a que como es evidente, la luz solar es una fuente inagotable de energía provocando que los gastos del proceso disminuyan considerablemente.

Esta ventaja económica hace que los procesos en los que se incluyen lámparas no hayan avanzado mucho desde los primeros conceptos. Sin

embargo muchos de los conceptos aplicados a reactores solares pueden ser también usados en reactores basados en lámparas.

3.2.1 – REACTORES CILINDRO – PARABÓLICOS (PTCs)

Los primeros fotorreactores solares diseñados para la descontaminación del agua mediante el uso de catalizadores fueron diseñados para su uso en focos lineales de concentradores cilindro parabólicos. Se tratan de reactores continuos de flujo pistón. Los PTCs (Parabolice Trough Collector) pueden ser de dos tipos:

- Cilindro parabólicos con seguimiento en un eje, desarrollados en los Laboratorios Nacionales Sandia (EEUU 1989)
- Cilindro parabólicos con seguimiento en dos ejes, desarrollados en la Plataforma Solar de Almería (España 1990) (Figura 3.2.1.a)

Aunque los PTCs de un solo eje, económicamente hablando, han demostrado ser los más convenientes para aplicaciones térmicas, los PTCs con seguimiento en dos ejes se han mostrado muy eficientes para el conocimiento exacto de la radiación que llega en cada momento al fotorreactor y permiten evaluar correctamente todos los demás parámetros relacionados con la fotocatalisis solar. Esta exactitud ha permitido la comparación con multitud de trabajos realizados con fotorreactores de laboratorio, donde el cálculo de la radiación incidente es mucho más sencillo, al trabajar con fuentes de radiación constante, y con sistemas muchos menores.



Figura 3.2.1.a: Cilindro parabólico con seguimiento en dos ejes.

Los componentes básicos identificables en la Figura 3.2.1.a son:

- Concentrador reflectante
- Tubo absorbedor
- Sistema de seguimiento
- Estructura soporte

A continuación presentaremos algunas de las ventajas y desventajas que encontraremos en este tipo de sistemas.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<i>Flujo turbulento (favorece la transferencia de materia)</i>	<i>Solo aprovecha la radiación directa</i>
<i>Ausencia de vaporización de compuestos volátiles</i>	<i>Alto coste</i>
	<i>Baja eficiencia óptica</i>
	<i>Baja eficiencia cuántica</i>
	<i>Sobrecalentamiento del agua a tratar.</i>

3.2.2 REACTORES SIN CONCENTRACIÓN (SISTEMAS DE UN SOL)

Aunque el diseño de reactores sin concentración poseen importantes ventajas, el diseño de un fotorreactor robusto que capte la luz sin concentrarla no es trivial, debido a la necesidad de resistencia a la intemperie y al empleo de materiales inertes a los productos químicos. Sin embargo, este tipo de sistemas poseen importantes ventajas ya que los fotorreactores solares sin concentración son, en principio, más baratos que los PTCs ya que carecen de partes móviles o mecanismos de seguimiento solar. Al no concentrar la radiación su eficiencia no se ve reducida por factores asociados a la reflexión, concentración y seguimiento solar. Los costes de construcción son menores al ser sus componentes más simples, lo que también puede traducirse en un mantenimiento más sencillo y reducido. Además requieren estructuras más económicas y de instalación sencilla y, por último, la superficie requerida para su instalación es más reducida porque al ser estáticos las

sombras que proyectan son menores que las que proyectan los sistemas con seguimiento solar para la misma superficie del colector.

Teniendo en cuenta dichas ventajas, en los últimos años se han llevado a cabo varios diseños de reactores solares sin concentración, agrupándolos en los siguientes grupos.

- *Placa plana o cascada:* Placa inclinada hacia el sol por la que el agua a tratar fluye. (Figura 3.2.2.a)
- *Placa plana hueca:* Consisten en dos placas unidas por las que circula el líquido a tratar. (Figura 3.2.2.b)



Figura 3.2.2.a: placa plana o de cascada



Figura 3.2.2.b: placa plana hueca

- *Tubulares:* Gran cantidad de pequeños tubos conectados en paralelo. Funcionan con flujos más altos que los de placa plana, aunque el funcionamiento es básicamente el mismo. (Figura 3.2.2.c)



Figura 3.2.2.c: Paneles solares tubulares

- *Balsa superficial*: Sin duda alguna es la variedad que resulta más interesantes para el tema que nos ocupa, como es el referente al agua de desecho producido por las industrias. Esto es debido a que son de fácil construcción “in situ”. Consisten básicamente en un depósito tipo balsa con poca profundidad para permitir que penetre la luz a lo largo del espesor del agua existente. (Figura 3.2.2.d)



Figura 3.2.2.d: Paneles de balsa superficial

A continuación presentaremos una serie de ventajas y de desventajas que los reactores solares sin concentración nos aportan.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Aprovechamiento de la radiación directa y difusa.	Flujo laminar (baja transferencia de materia)
No se produce sobrecalentamiento del agua a tratar.	Vaporización de compuestos volátiles.
Bajo coste.	
Alta eficiencia óptica y cuántica.	

3.2.3 – REACTORES CILINDRO PARABÓLICOS COMPUESTOS (CPCs)

Se trata de una interesante mezcla entre los PTCs y los sistemas sin concentración y suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando la luz solar.

Los reactores CPC son unos sistemas estáticos con una superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico siguiendo una involuta (Figura 3.2.3.a).

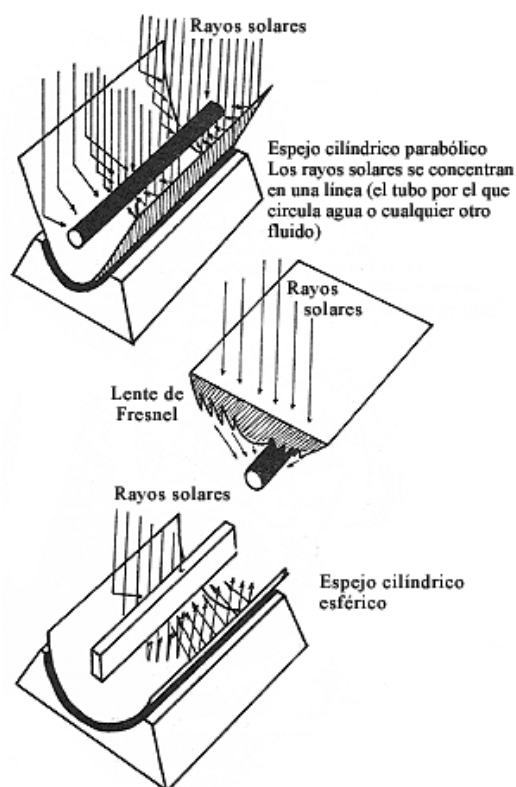


Figura 3.2.3.a: Reactores cilindro parabólicos. Toda la luz que llega a la apertura del colector será reflejada sobre el reactor si el ángulo de incidencia es menor del ángulo de aceptación del CPC.

Estos dispositivos proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración. Gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no solo la directa, sino también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación UV reflejada por el CPC es además distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor se encuentra iluminada. Además como en un PTC, el agua es más fácilmente conducida y distribuida que en los diseños de los colectores sin concentración. A diferencia de las instalaciones de PTCs, no se necesitan equipos de refrigeración (aumentando el coste de la instalación) porque no existe un sobrecalentamiento del agua.

Algunas iniciativas han tenido como objeto el desarrollo de este tipo de reactores, sin concentración solar, para aplicaciones fotocatalíticas. En estos casos en los que no hay concentración solar ningún punto del tubo recibe mucho más de 1 Sol (el sistema esta fijo y no consta de partes móviles que hagan girar el reactor en busca de la luz solar) de radiación UV, debido a la relación entre la superficie del tubo fotorreactor y del colector. Como resultado, la radiación UV incidente en el reactor es muy similar a la de los fotorreactores basados en colectores de placa plana. La eficiencia máxima de captación anual, para colectores estáticos sin seguimiento, se consigue con un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento. Es importante resaltar también que en estos reactores sin concentración se tiene una relación lineal entre la velocidad de la reacción y la intensidad de irradiación incidente.

La ecuación explícita para un reflector CPC con un reactor tubular se indica en la Figura 3.2.3 b; un punto reflector genérico S puede describirse en términos de dos parámetros: el ángulo θ , sostenido por líneas originadas en O (centro del tubo reactor) y los puntos A y R, y la distancia ρ , dado por segmento RS, que es tangente al tubo reactor en el punto R: (Ecuación 21 y 22)

$$\theta = \overline{OA} \Delta \overline{OR} \quad (\text{Ecuación 21})$$

$$\rho = \overline{RS} \quad (\text{Ecuacion 22})$$

Un parámetro importante para la definición de CPC es el ángulo de aceptación $2\theta_a$, que es el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes en el plano de apertura del colector van, bien a incidir directamente sobre el reactor, o bien a ser reflejados sobre él, sin necesidad de mover el conjunto. La solución a la curva del CPC viene dada por dos porciones separadas, una involuta ordinaria para la curva AB y una porción exterior para la curva que va desde B a C:

$$\rho = r\theta \quad \text{para } |\theta| \leq \theta_a + \frac{\pi}{2} \text{ parte AB de la curva}$$

$$\rho = r \left[\frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right] \quad \text{para } \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \text{ parte BC}$$

El valor de la Razón de Concentración (RC) del CPC está dado por:

$$RC = \frac{1}{\sin \theta_a}$$

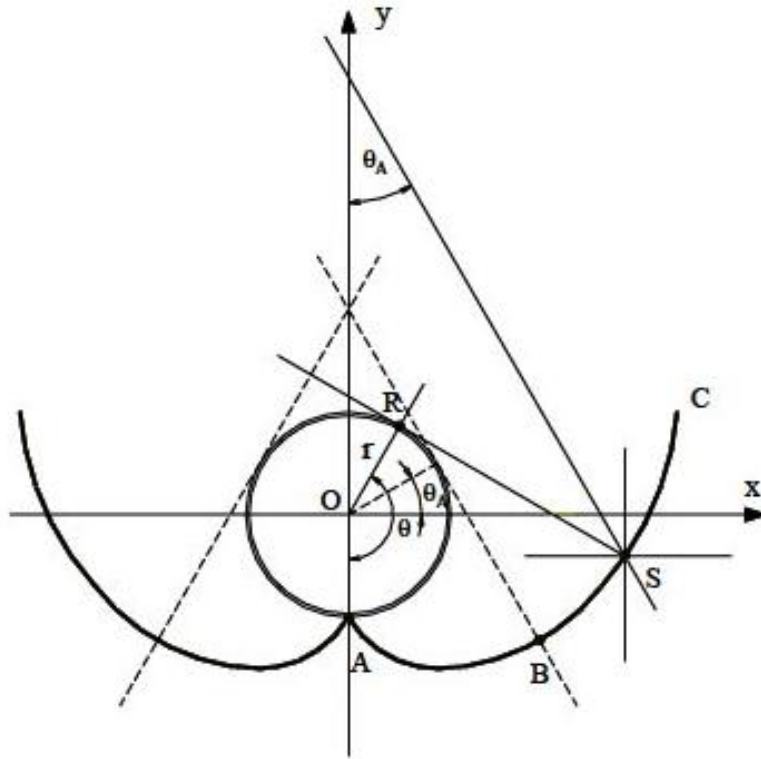


Figura 3.2.3 b: Diagrama de un reactor parabólico compuesto.

En el caso especial de $\theta_a = 90^\circ$, se tiene una $RC = 1$ y los puntos B y C son coincidentes. En este caso $2\theta_a = 180^\circ$, lo que quiere decir que cualquier fotón que llegue al plano de apertura del colector, sea cual sea su dirección, va a poder ser aprovechado en el reactor. Este hecho es especialmente importante ya que permite aprovechar la radiación solar UV difusa. Además, este amplio ángulo de aceptación permite absorber posibles errores de alineación y reflexión del conjunto superficie reflectora-tubo reactor, lo que también es una virtud importante para permitir un bajo coste del fotorreactor.

CAPITULO 4: ANALISIS DE LABORATORIO DE DIFERENTES DERIVADOS DE CLOROFENOL Y SUS RESULTADOS

A continuación analizaremos un estudio realizado en laboratorio, en condiciones de temperatura y presión ambiente, sobre 3 bases de clorofenoles diferentes (2 – clorofenol, 3 – clorofenol, 4 – clorofenol).

Estos compuestos son extremadamente tóxicos y provocan grandes problemas en el ser humano cuando se produce su consumo, pudiendo provocar cáncer y posterior muerte. De ahí que su erradicación de las aguas de desecho por parte de la industria sea esencial.

4.1 – ANALISIS DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN EL ESTUDIO

- *Vaso de precipitados de 100 ml y 50 ml.*
- *Matraz aforado de 100 ml, 250 ml y 1000 ml.*
- *Pipetas graduadas de 10 ml, 2 ml.*
- *Vidrio de reloj.*
- *Espátula.*
- *Frasco lavador.*
- *Balanza de precisión.*
- *Agitadores magnéticos.*
- *Jeringuilla de 10 ml.*
- *Papel de aluminio para cubrir las muestras.*
- *2 Celdas de vidrio.*
- *Botes de 2 – clorofenol, 3 - clorofenol, 4 – clorofenol.*
- *Fotorreactor (TQ150 Peschl Advanced Ultraviolet Technology)*
- *Espectrofotómetro. (V650 jasco)*

- *Detector de cloruros (Thermo Fisher Scientific ORION Ionic Strengt).*
- *Pastillas de Fenoles.*



Figura 4.1.a: Material utilizado en el estudio

4.1.1 - FOTORREACTOR UTILIZADO.

Se trata del conjunto de instrumentos que permiten realizar el tratamiento de foto-oxidación de un compuesto.

La elección del fotorreactor es muy importante y se realizara en función del contaminante así como las características experimentales. En esta experiencia realizada en el laboratorio hemos utilizado un reactor TQ150 Peschl Advanced Ultraviolet Technology.



Figura 4.1.1.a: Fotorreactor utilizado en laboratorio

El aparato consta de:

- Una fuente de alimentación.
- Un tubo para la inmersión y refrigeración, con conexión esmerilada en cono según normativa.
- Una lámpara de mercurio media de presión TQ150, 150W de emisión. (Figura 4.1.1.b)
- Una camisa opaca para el confinamiento de la radiación.



Figura 4.1.1.b: Lámpara de mercurio de media presión TQ150, 150W de emisión

En este tipo de fotorreactor la lámpara se encuentra protegida por un cristal y este a su vez protegido por otro tubo de cristal, es por este espacio por donde circula el líquido refrigerante, En nuestro caso agua a temperatura ambiente (). La lámpara que hemos utilizado es capaz de irradiar a longitudes de onda claramente por debajo del espectro visible (400 nm), con varios picos de energía en el ultravioleta, por lo que es más que valida para llevar a cabo procesos de fotodegradación.

El volumen máximo admitido en el fotorreactor es de 700 ml. Este volumen es el usado para todas las experiencias y en el cual nos aseguramos el recubrimiento completo del arco de la lámpara

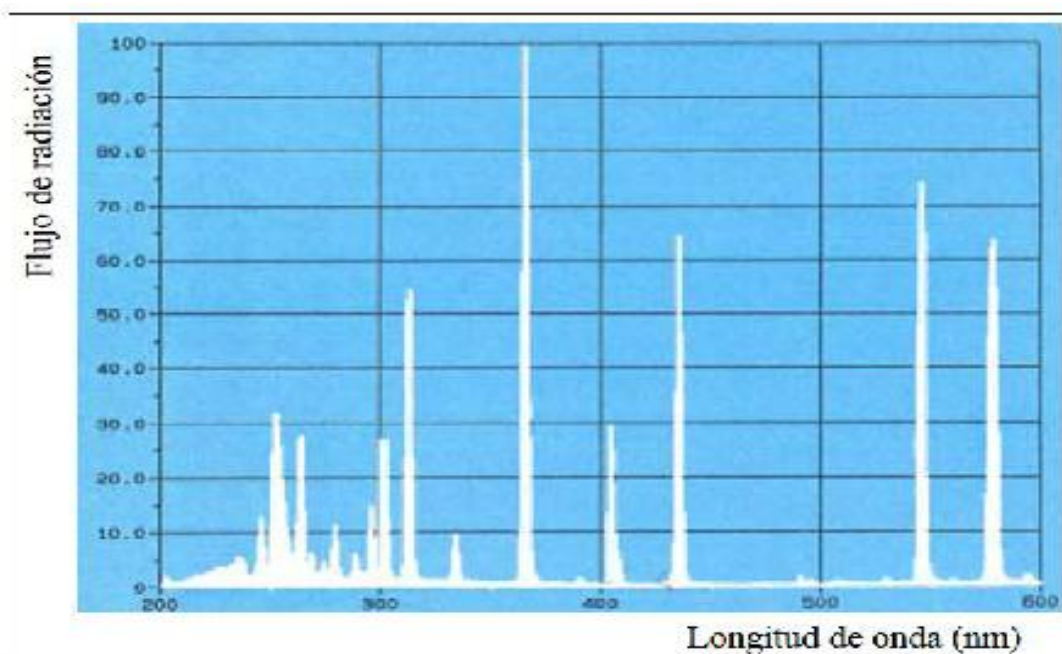


Figura 4.1.1.a: Espectro de emisión de la lámpara TQ150, 150W

4.1.2 - ESPECTROFOTÓMETRO.

4.1.2.1 – ESTUDIO DEL APARATO

Aparato capaz de medir la absorbancia, para longitudes de onda dentro de un rango determinado. Se trata de un aparato cuya función principal es la de medir el espectro de absorción de un compuesto en el medio. En esta parte experimental lo usaremos para la medir la absorbancia a diferentes concentraciones de clorofenoles. Mediremos de la misma manera la transmitancia, con la finalidad de medir concentración de Fenoles, mediante la dilución de unas pastillas en las diferentes muestras a diferentes tiempos.



Figura 4.1.2.1.a: Espectrofotómetro v650 Jasco

El software por el cual analizaremos y observaremos los datos obtenidos por el sistema, es el *Spectra Manager* (desarrollado por JASCO), el cual se encuentra instalado en un pc convencional.

El rango por el cual tomaremos nuestras medidas en el fotospectrometro es desde 250 a 650 nm. Es en 280 donde tomamos nuestra medida puesto que es el pico de máxima absorbancia.

El espectrofotómetro realiza la medida de absorbancia mediante la ley de Lambert - Beer (3).

La ley de Lambert - Beer relaciona la intensidad de la luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción. La relación entre ambas intensidades puede expresarse a través de la relación:

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\alpha lc} = 10^{-A} \quad (23)$$

Dónde:

I_1 e I_0 , son las intensidades saliente y entrante respectivamente.

$A = \alpha lc$, es la absorbancia, que puede calcularse también como:

$$A = -10 \log \frac{I_1}{I_0}$$

l = es la longitud atravesada por la luz en el medio

C = es la concentración del absorbente en el medio

α = cociente de absorción.

La ley nos indica que hay una relación exponencial entre la transmisión de la luz a través de una sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la atraviesa. Si conocemos l y α la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida. (Figura 4.1.2.a)

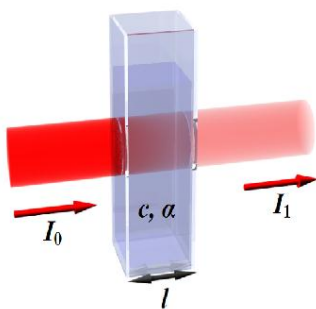


Figura 4.1.2 .a: Diagrama de absorción de un haz que atraviesa una cubeta

4.1.2.2 – CURVAS DE CALIBRACIÓN

Antes de comenzar con nuestra experiencia en laboratorio es necesario realizar una serie de medidas a diferentes concentraciones siguiendo el siguiente patrón.

- Preparación de una muestra madre para cada uno de los clorofenoles a analizar, con una concentración de clorofenol de 200 mg/l, utilizando para enrasar dicha dilución madre, agua convencional del grifo. Dicha disolución se preparara en matraces aforados de 250 ml
- Preparación de diferentes diluciones, a partir de la muestra madre y usando nuevamente agua convencional del grifo para enrasar. Dichas diluciones se prepararan en matraces aforados de 250 ml.

A continuación, mostramos una tabla con la cantidad de muestra madre que se ha cogido en cada una de las diluciones, que posteriormente introduciremos en el fotoespectrometro determinando las diferentes curvas de calibración para cada uno de los clorofenoles analizados.

Cogeremos una concentración conocida de clorofenol a partir de la muestra madre, para saber la cantidad de muestra madre que debemos coger para obtener la concentración deseada, usaremos la siguiente ecuación. (Ecuación 24)

$$\cdot \quad (V \cdot C)_{DIS} = (V \cdot C)_{DM} \quad (24)$$

En nuestro caso la formula, con las constantes introducidas quedaría de la siguiente manera:

$$250 \text{ ml} \cdot C_{DIS} = V_{DM} \cdot 200 \text{ mg/l}$$

Donde V_{DM} sería el volumen de disolución madre que tendríamos que tomar para obtener una concentración deseada C_{DIS} .

Para realizar la curva de calibración necesitamos tener una serie de concentraciones conocidas que nos sirvan como referencia para saber la absorbancia en dicho punto. (Tabla 4.1.2.2.a)

Concentración madre (C_{DM}). mg/l	Volumen madre (V_{DM}). ml	Concentración Disolución (C_{DIS}). mg/l	Volumen Disolución (V_{DIS}). ml
200	*	200	250
200	125	100	250
200	87,5	70	250
200	62,5	50	250
200	50	40	250
200	37,5	30	250
200	25	20	250
200	12,5	10	250
200	6,25	5	250

* Directamente se toma muestra de la dilución madre y se procede al análisis de la absorbancia

Tabla 4.1.2.2.a

A continuación presentaremos las curvas de calibración para cada uno de los 3 clorofenoles.

Realizaremos una recta de ajuste que pase por el mayor número de puntos y con un margen de error menor entre los puntos que no se ajusten a la misma (Dicho ajuste se lleva a cabo mediante mínimos cuadrados). Dicha recta de calibración como hemos mencionado anteriormente nos servirá para poder sacar muestras degradadas por la

luz ultravioleta y compararlas con valores conocidos de concentración para obtener su absorbancia.

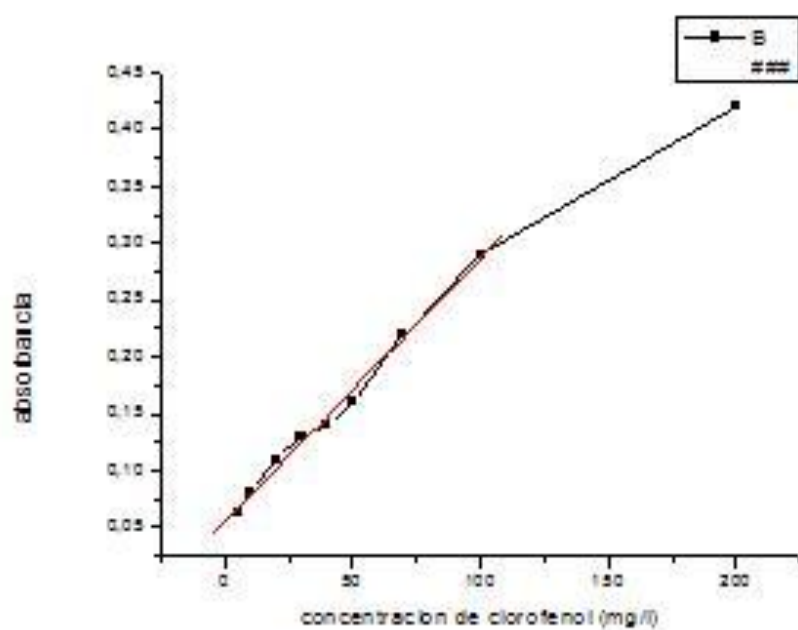


Figura 4.1.2.2.a: curva 2- clorofenol

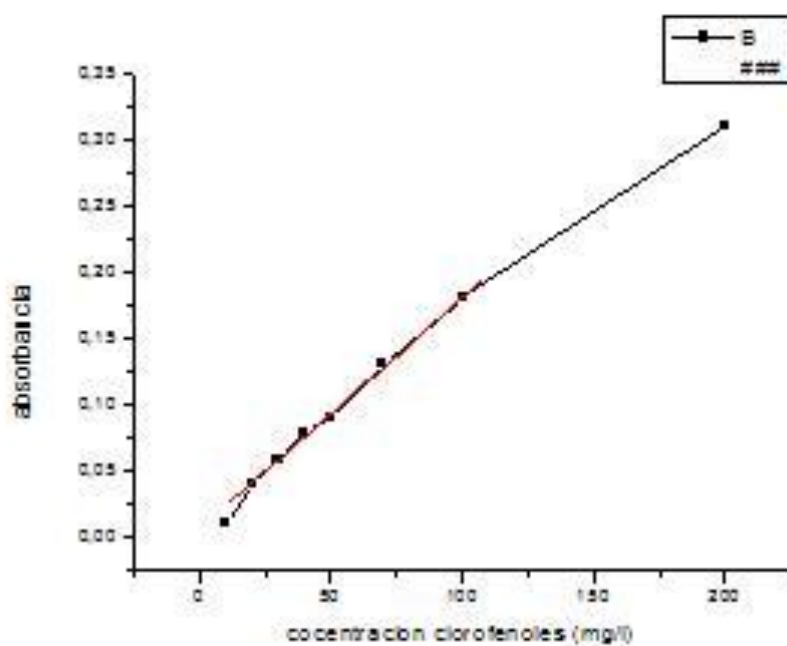


Figura 4.1.2.2.b: Curva 3 - clorofenol

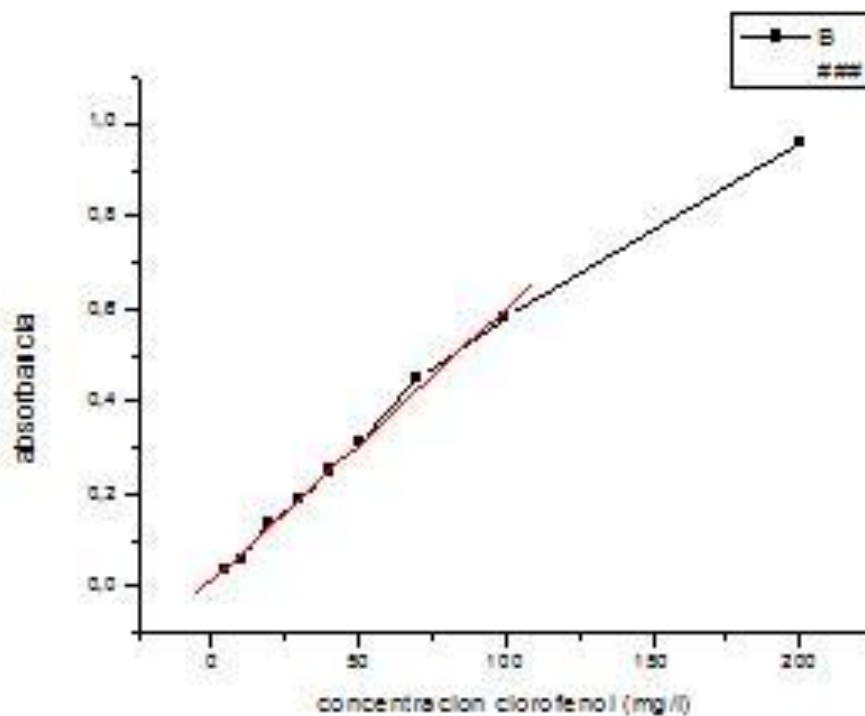


Figura 4.1.2.2.a: Curva 4 – clorofenol

4.1.3 - ELECTRODO SELECTIVO DE CLORUROS.

4.1.3.1 – ESTUDIO DEL APARATO

Utilizaremos dicho aparato para determinar la concentración de cloro existente en la disolución una vez sometida a la degradación provocada por la luz ultravioleta.

El modelo que usaremos pertenece a la marca *Thermo Scientific* y se trata del modelo *Orion 4*. Para esta parte del análisis usaremos los siguientes elementos:

- Electrodo de ion selectivo. (Figura 4.1.3.2.a)
- Milivoltímetro digital que nos dirá la medida en mv. (Figura 4.1.3.b)



Figura 4.1.3.1.a: aparato digital de medida



Figura 4.1.3.1.b: Electrodo de ion selectivo

4.1.3.2 – CURVA DE CALIBRACIÓN

Para determinar la concentración de cloro existente en dicha disolución tratada, será necesario como realizamos anteriormente con el fotospectrometro la realización de una curva de calibración, la cual mediante la medida de concentraciones conocidas, y anotando sus diferentes resultados en mv, nos servirá como referencia. (Tabla 4.1.3.1.a)

Concentración de cloruros (mg/l)	Mv
0	168,3
1	154,1
10	114,1
50	71,7
100	53
200	36,2

Tabla 4.1.3.1.a

A continuación procederemos a la toma de muestras sometidas a la degradación con luz ultravioleta, y posteriormente la compararemos con la gráfica de concentraciones conocidas (Figura 4.1.3.2.a).

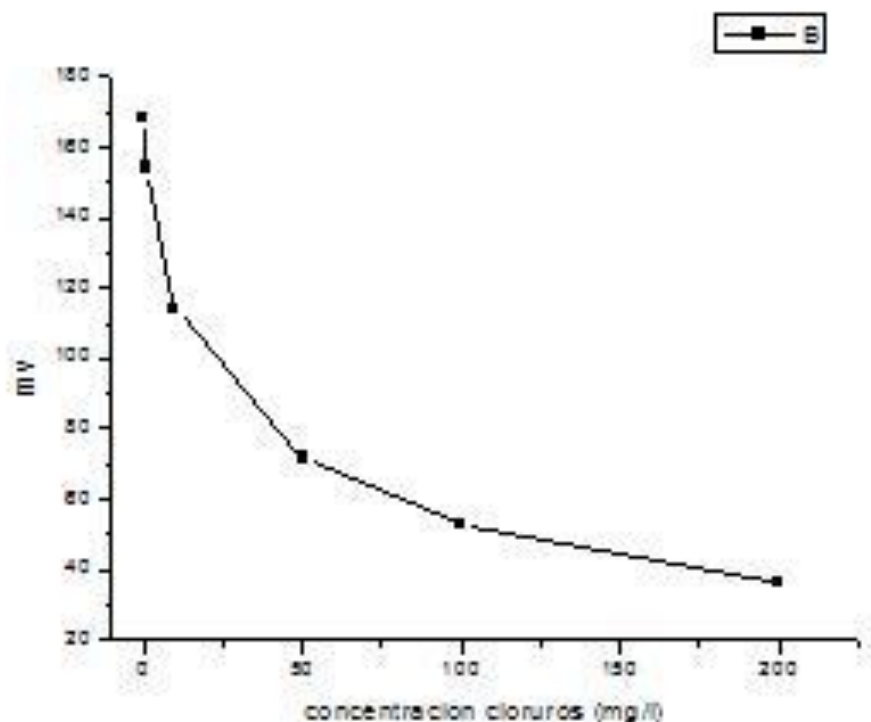


Figura 4.1.3.2.a: curva de calibración cloruros

Una vez recogida la muestra sometida a la degradación por ultravioleta (Analizaremos los tiempos de recogida en el punto 4.2), realizamos el ajuste iónico de las muestras. Según el manual del fabricante, introducimos 2 ml de ajustador iónico por cada 100 ml de agua destilada.

Introducimos 2 ml de muestra degradada en un vaso de precipitado de 50 ml, enrasamos con agua destilada hasta 49 ml, posteriormente introducimos 1 ml de ajustador y tomamos valores en mV de la muestra.

Dicho resultado estará sometido a una dilución de $50/3$.

4.2 - RESULTADOS.

Se decide la toma de muestras cada 10 minutos, procediendo al análisis de la absorbancia, cloruros y fenoles de la siguiente manera:

- Preparamos muestras de concentración 250 mg/l para cada uno de los clorofenoles en matraces de 1000 ml.

- Introducimos dicha muestra en el reactor y nos aseguramos que recircule agua por la camisa exterior del mismo para que la temperatura no se eleve demasiado.
- Como hemos mencionado anteriormente tomamos muestras cada 10 minutos. Insertamos la jeringuilla en el tubo e insuflamos aire para no coger la muestra que se queda en el tubo sino la que se encuentra dentro del recipiente. Cogemos 5 ml de muestra cada 10 minutos y 6 ml cada 30, hasta un total de dos horas de experimento. Cogemos el menor numero posible de ml en cada toma de muestra degradada, para que el volumen no varie demasiado en cada toma y que de esta manera cada vez que analizemos una muestra, el volumen dentro del fotorreactor sea similar.
- Posteriormente procedemos al analisis del espectro en el ultravioleta. Insertamos 1 ml en la cubeta (con una pipeta automatica de 10 ml maximo), que tiene una capacidad total de 3ml, con lo que estariamos realizando una dilucion de $\frac{1}{3}$.
- Introducimos 4 ml de muestra en un vaso de precipitado de 50 ml y enrasamos hasta 49 ml. Rellenamos la cubeta hasta 50 ml con 1 ml de ajustador ionico. Realizamos la medida con el electrodo de cloruros (dilucion 4/50).
- Cada 60 minutos realizamos el test de Fenoles. Dicho test solo puede realizarse, tal y como se menciona en el manual del fabricante, para concentraciones de 5mg/l. Por lo tanto realizamos una dilucion $\frac{1}{50}$.
- Introducimos 1 ml de dicha muestra degradada en un vaso de precipitado de 50 ml, y enrasamos con agua destilada hasta 50 ml. Cogemos 10 ml de muestra diluida y la introducimos en un vaso de precipitado. Introducimos la pastilla de detector de fenoles numero 1. Removemos hasta que desaparezca y posteriormente introducimos la pastilla del numero 2, realizando la misma operaci3n que con la anterior pastilla.

- Realizamos la medida en el fotoespectrometro mediante la transmitancia (longitud de onda 520 nm).
- La dilucion en la prueba de fenoles se lleva a cabo, debido a que 5 mg/l es la concentracion maxima permitida por el fabricante.
- Todas las medidas se realizan de igual manera en el tiempo inicial (0 minutos).

Como medidas de seguridad a la hora de la toma de muestras cabe destacar, que el electrodo fue limpiado con agua destilada en cada una de las muestras que se tomaba, asi como cubetas y jeringuillas.

4.2.1 - RESULTADOS ANALISIS ULTRAVIOLETA

Procederemos a la muestra de las graficas, obtenidas como hemos mencionado anteriormente cada 10 minutos.

Dichas muestras son extraidas con una jeringuilla de 10 ml de volumen y siguiendo la metodologia anteriormente citada.

2 – CLOROFENOL

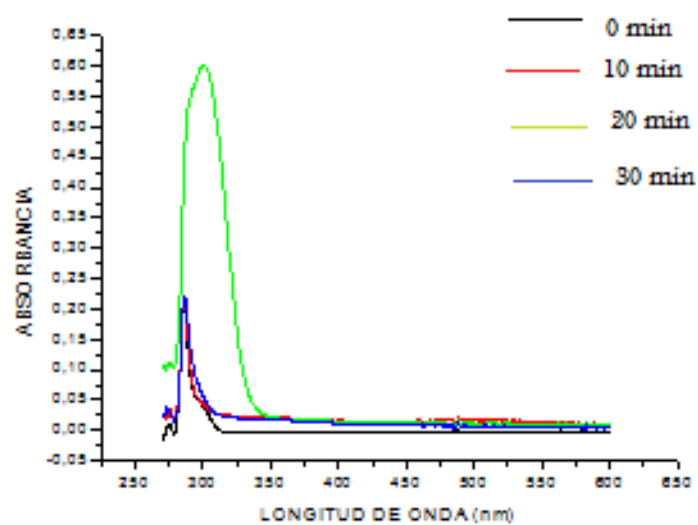


Figura 4.2.1.a: 2 – clorofenol, resultados de (0 – 30 minutos)

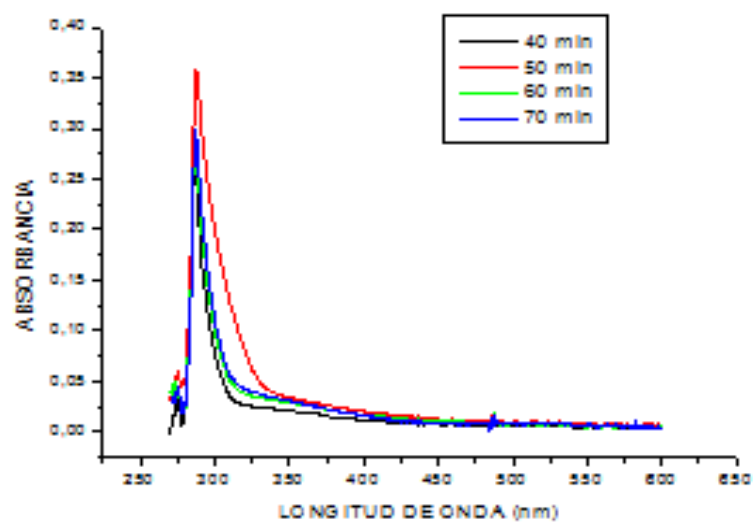


Figura 4.2.1.b: 2 – clorofenol, resultados de (40 – 70 minutos)

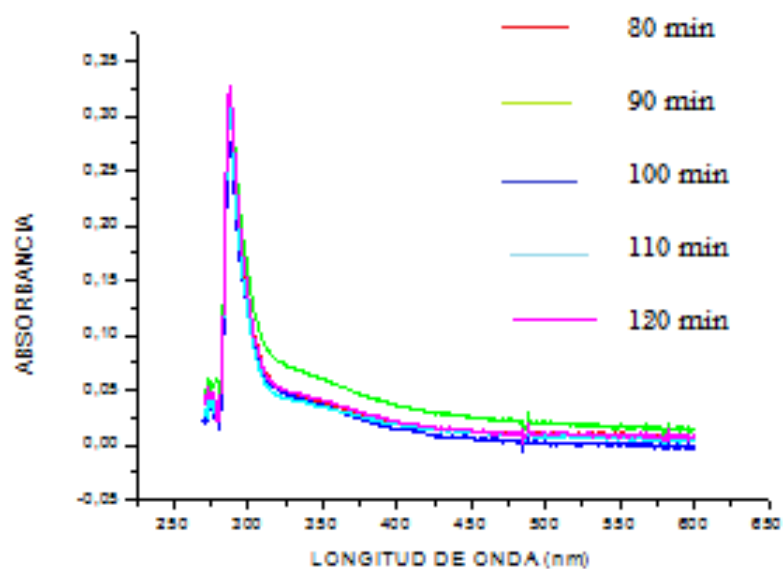


Figura 4.2.1.c: 2 – clorofenol, resultados de (80 – 120 minutos)

3 – CLOROFENOL

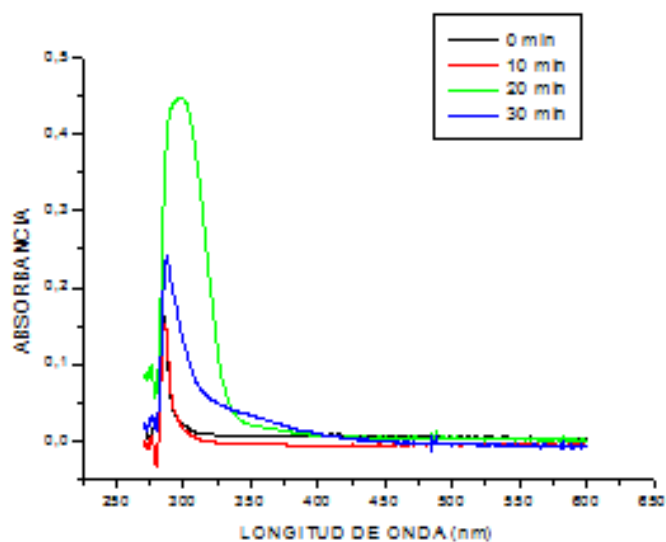


Figura 4.2.1.d: 3 – clorofenol, resultados de (0 – 30 minutos)

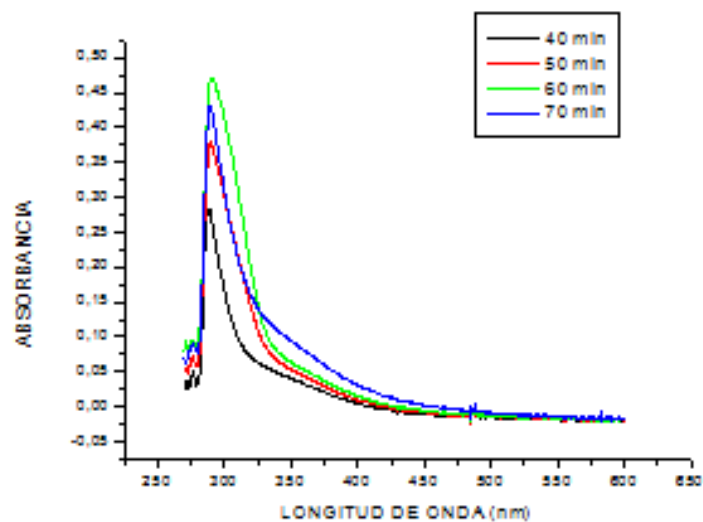


Figura 4.2.1.e: 3 – clorofenol, resultados de (40 – 70 minutos)

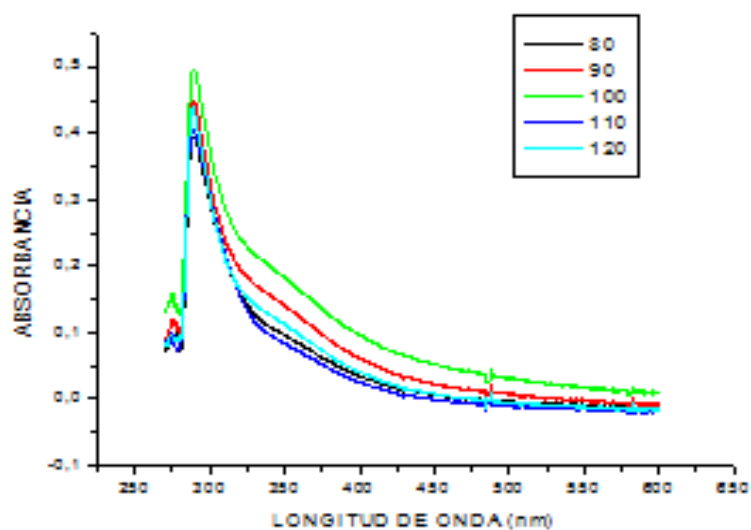


Figura 4.2.1.f: 3 – clorofenol, resultados de (80 – 120 minutos)

4 – CLOROFENOL

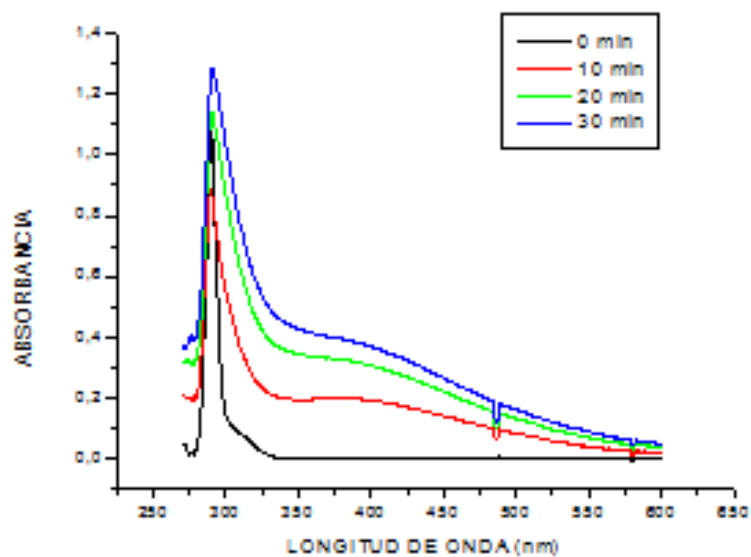


Figura 4.2.1.h: 4 – clorofenol, resultados de (0 – 30 minutos)

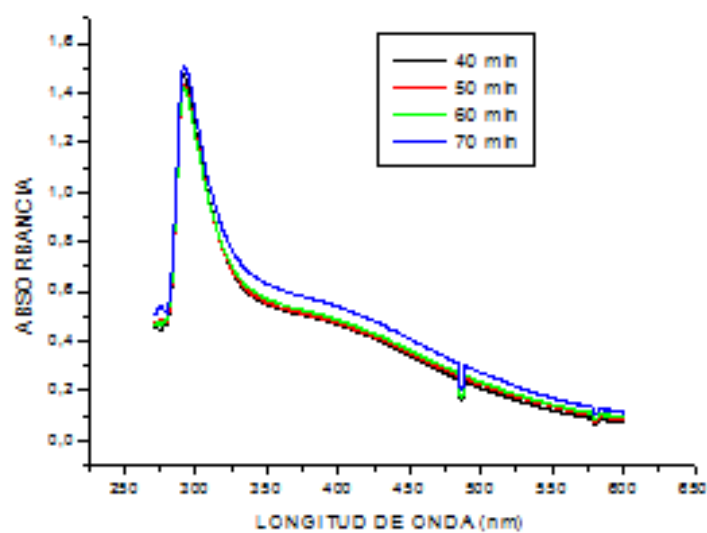


Figura 4.2.1.i: 4 – clorofenol, resultados de (40 – 70 minutos)

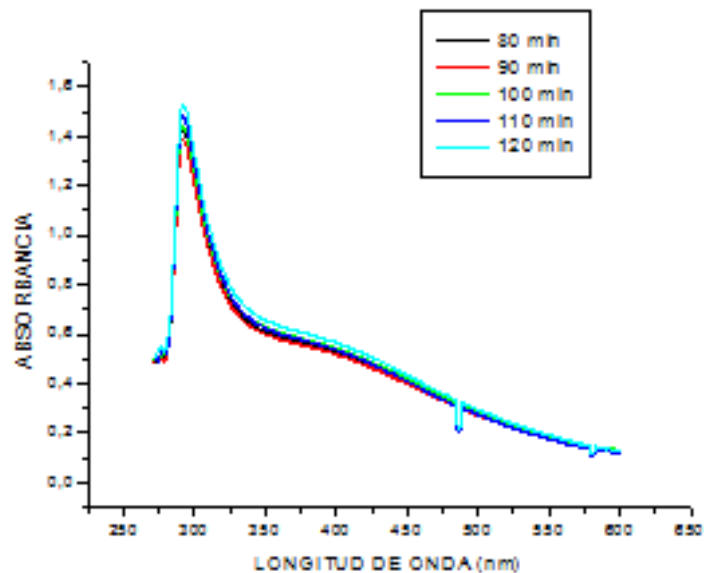


Figura 4.2.1.j: 4 – clorofenol, resultados de (80 – 120 minutos)

A continuación detallamos en una tabla los valores de pico máximo de absorbancia así como longitud de onda de la misma, para cada uno de los clorofenoles. Los valores de absorbancia están multiplicados por 3, dado que se realizó una dilución $\frac{1}{3}$.

TIEMPO (min)	ABSORBANCIA	LONGITUD DE ONDA (nm)
0	0,606	280
10	0,63	280
20	1,8	280
30	0,66	280
40	0,78	280
50	1,05	280
60	0,81	280
70	0,87	280
80	0,93	280
90	0,93	280

100	0,9	280
110	0,93	280
120	0,81	280

Tabla 4.2.1.a : 2 – clorofenol

TIEMPO (min)	ABSORBANCIA	LONGITUD DE ONDA (nm)
0	0,45	280
10	1,32	280
20	1,32	280
30	0,69	280
40	0,81	280
50	1,11	280
60	1,38	280
70	1,29	280
80	1,2	280
90	1,29	280
100	1,17	280
110	1,32	280
120	1,47	280

Tabla 4.2.1.b : 3- clorofenol

TIEMPO (min)	ABSORBANCIA	LONGITUD DE ONDA (nm)
0	3,21	280
10	2,64	280
20	3,42	280
30	3,84	280
40	4,38	280
50	4,26	280
60	4,26	280
70	4,5	280
80	4,44	280

90	4,56	280
100	4,26	280
110	4,17	280
120	4,29	280

Tabla 4.2.1.c : 4 – clorofenol.

4.2.2 – RESULTADOS ANALISIS CLORUROS

Como en el caso del analisis por ultravioleta, extraemos muestras cada 10 minutos y procedemos al analisis de la misma para la deteccion de cloruros como se ha especificado en el apartado 4.2 Posteriormente comparamos los valores en mv que hemos obtenido en cada una de las muestras extraidas en la curva de calibracion obtenida anteriormente.

TIEMPO (min)	mv	CONCENTRACION (mg/l)
0	168,5	0
10	158,9	9
20	155,8	13,12
30	156,5	14,75
40	155,2	14,75
50	154,1	14,75
60	152,9	17,37
70	151,3	17,37
80	150	21,25
90	149,7	25,75
100	148,7	27,62
110	148,8	27,62
120	148,5	29,62

Tabla 4.2.2.a : 2 – clorofenol

TIEMPO (min)	mv	CONCENTRACION (mg/l)
--------------	----	----------------------

0	168	0
10	151,7	19,25
20	138,5	56,62
30	130,2	83,75
40	125,7	94
50	125,7	94
60	125,7	94
70	123	98,5
80	123	98,5
90	125	96,62
100	123	98,5
110	124,5	94
120	123,7	98,5

Tabla 4.2.2.b : 3 – clorofenol

TIEMPO (min)	mv	Concentracion (mg/l)
0	167	0
10	137,6	57,5
20	132,6	75,37
30	129,3	79,87
40	128,3	85,62
50	128,1	88,25
60	128	88,25
70	125,8	92,12
80	128,7	81,75
90	127,4	88,25
100	128	88,25
110	127,3	88,25
120	128	88,25

Tabla 4.2.2.c : 4 - clorofenol

Todos los datos de concentracion han sido sometidos a una multiplicacion de $50/4$ debido a la dilucion anteriormente mencionada.

A continuacion presentamos las graficas correspondientes a cada una de las tablas de clorofenoles. (Figura 4.2.2.a, b, c)

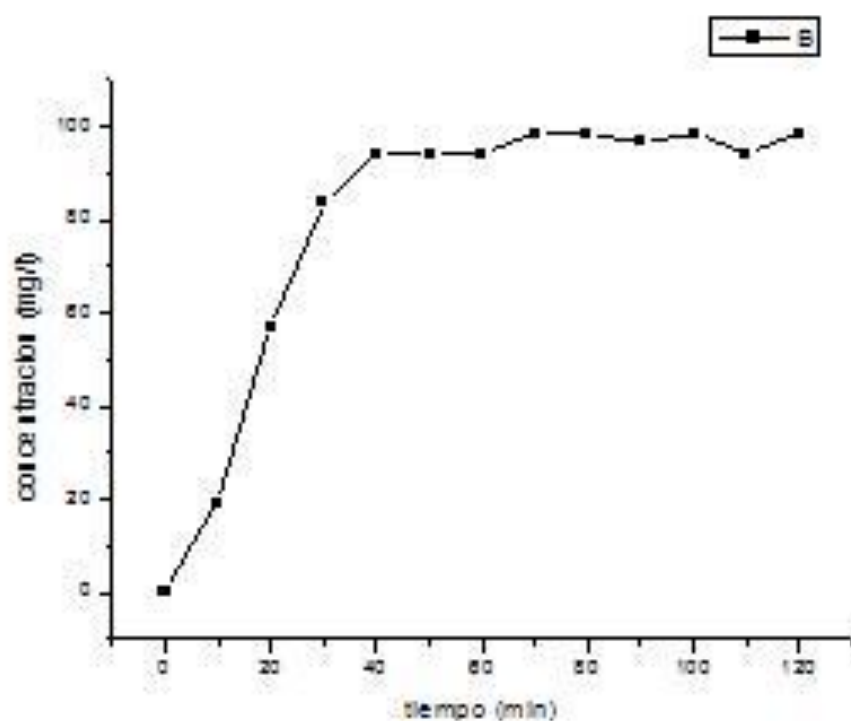


Figura 4.2.2.a: 3 – clorofenol

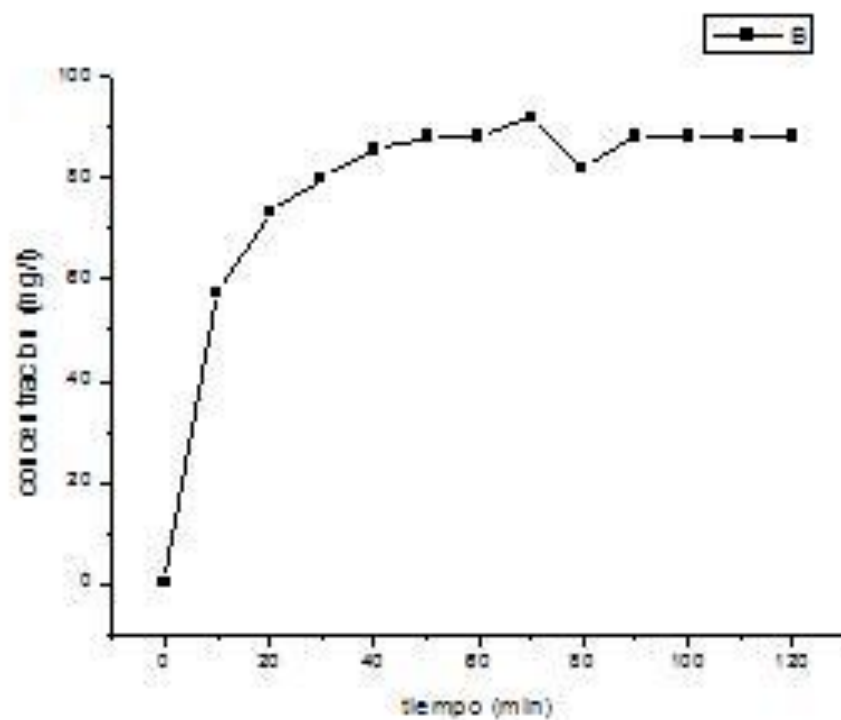


Figura 4.2.2.b: 4 – clorofenol

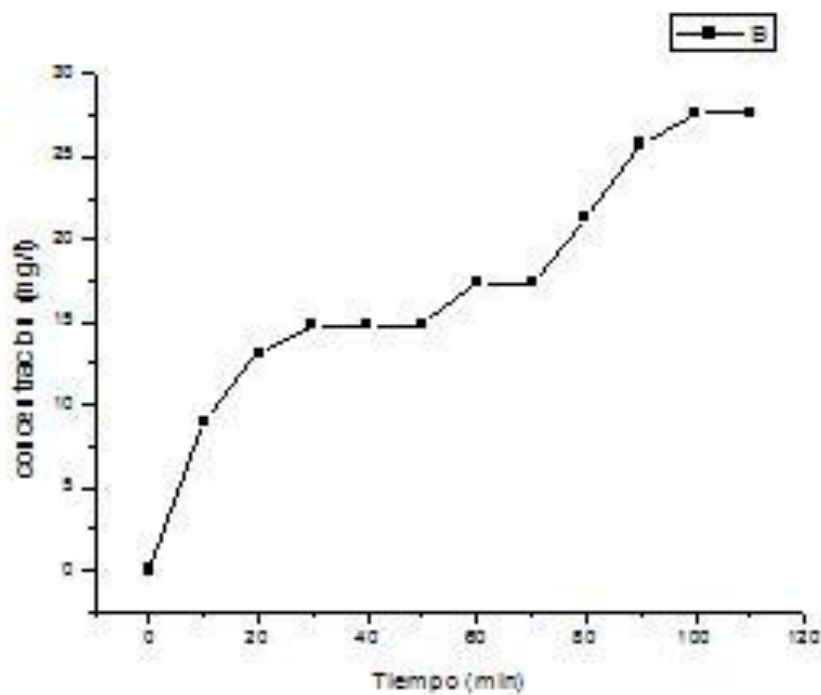


Figura 4.2.2.c: 2 – clorofenol

4.2.3 – RESULTADOS ANALISIS FENOLES.

Como hemos mencionado anteriormente realizamos el test de fenoles de la manera que hemos mencionado en el apartado 4.2. Obteniendo la siguiente serie de resultados.

TIEMPO (min)	TRANSMITANCIA	CONCENTRACION (mg/l)
0	27,06	122
60	56,7	54
120	54,24	57,5

Tabla 4.2.3.a: 3 - clorofenol

TIEMPO (min)	TRANSMITANCIA	CONCENTRACION (mg/l)
0	36	97,5
60	73	29
120	74	27,5

Tabla 4.2.3.b: 4 - clorofenol

TIEMPO (min)	TRANSMITANCIA	CONCENTRACION (mg/l)
0	19,33	160
60	22,91	145
120	17,7	170

Tabla 4.2.3.c: 2 - clorofenol

Todos los valores de transmitancia fueron cogidos en el punto 520 nm del fotospectrometro como indica las intrucciones del fabricante.A continuacion presentamos la grafica referente a la disminuciòn de concentraciòn de fenoles a medida que transcurre el tiempo. (Figura 4.2.3. a,b,c)

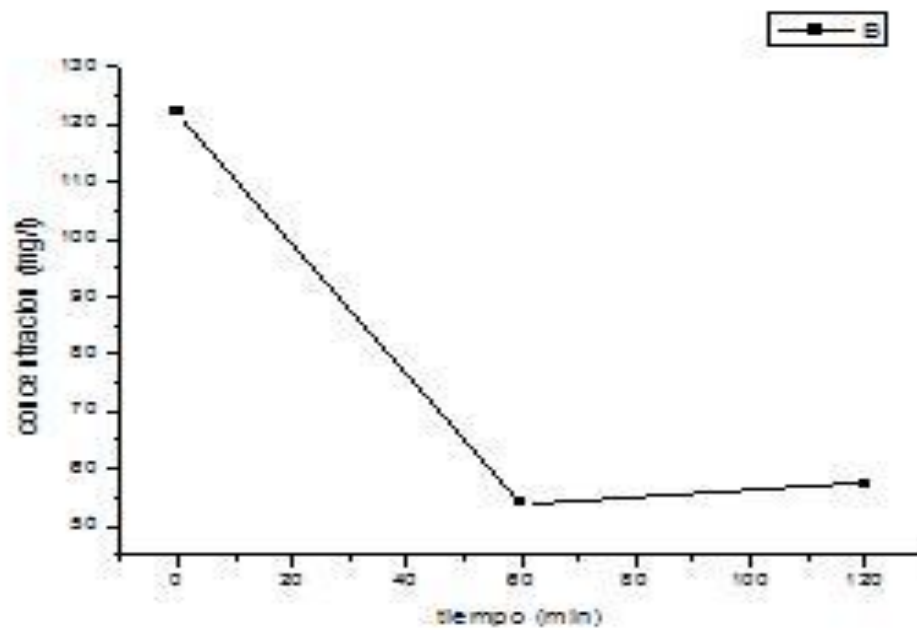


Figura 4.2.3.a: 3 - clorofenol

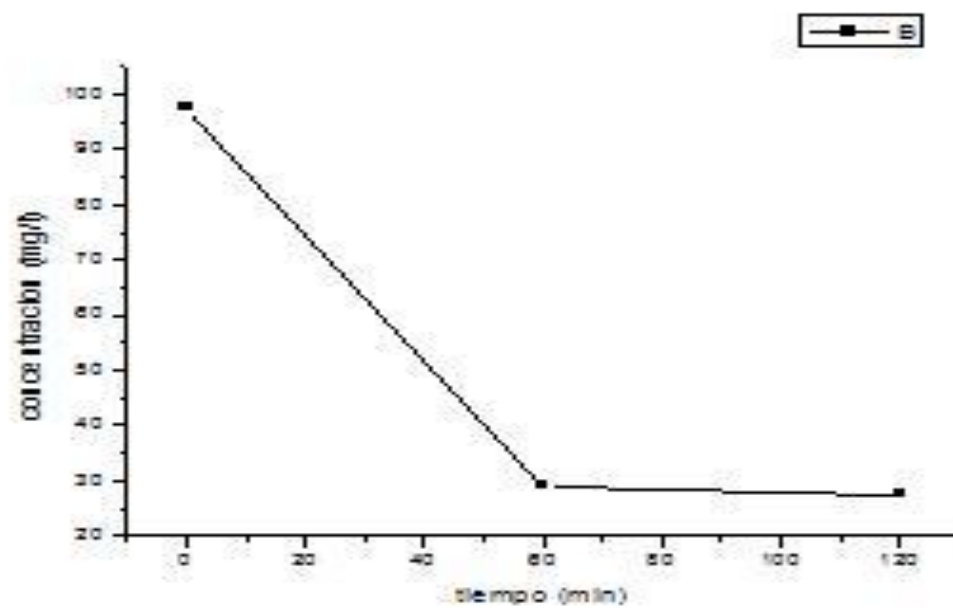


Figura 4.2.3.b: 4 - clorofenol

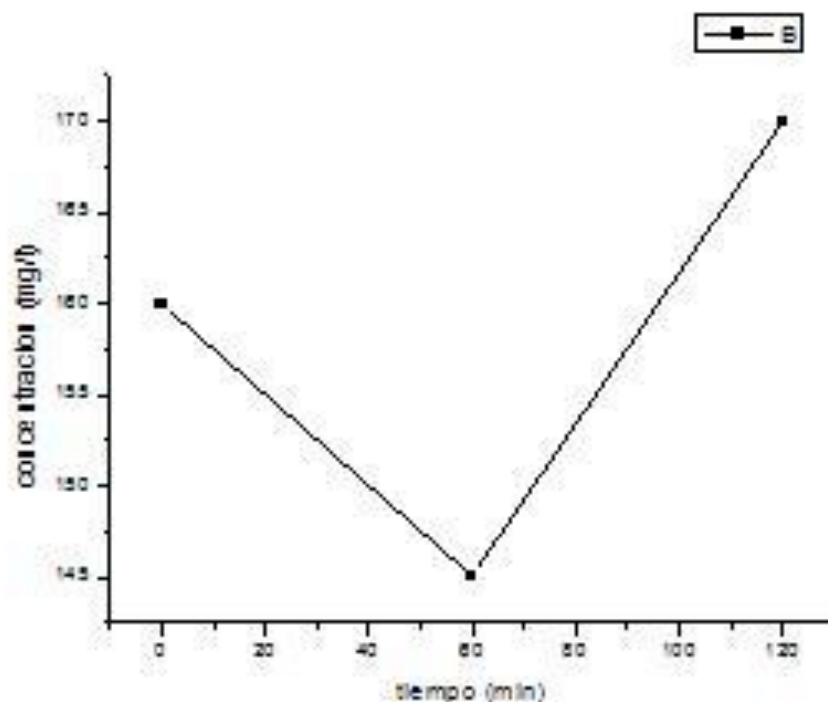


Figura 4.2.3.c: 2 – clorofenol

4.3 - DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

A continuación comentaremos los resultados anteriormente obtenidos.

Si analizamos los resultados obtenidos en el ultravioleta referente a la absorbancia, podemos apreciar que lejos de reducirse la concentración de clorofenol existente, aumenta con el tiempo. Esto no es debido a que se produzca dicho aumento de la concentración de clorofenoles, sino que en el proceso de degradación por luz ultravioleta, aparecen una serie de compuestos intermedios los cuales también deben absorber en la misma región espectral.

La degradación por supuesto existe y esta presente en la grafica, pero la aparición de dichos compuestos intermedios, hace que aparezca un maximo de absorcion como podemos obserbar entre las longitudes de onda 325 nm Y 475 nm (Figura 4.3.a) que hace que sea inapreciable ese descenso de la concentración.

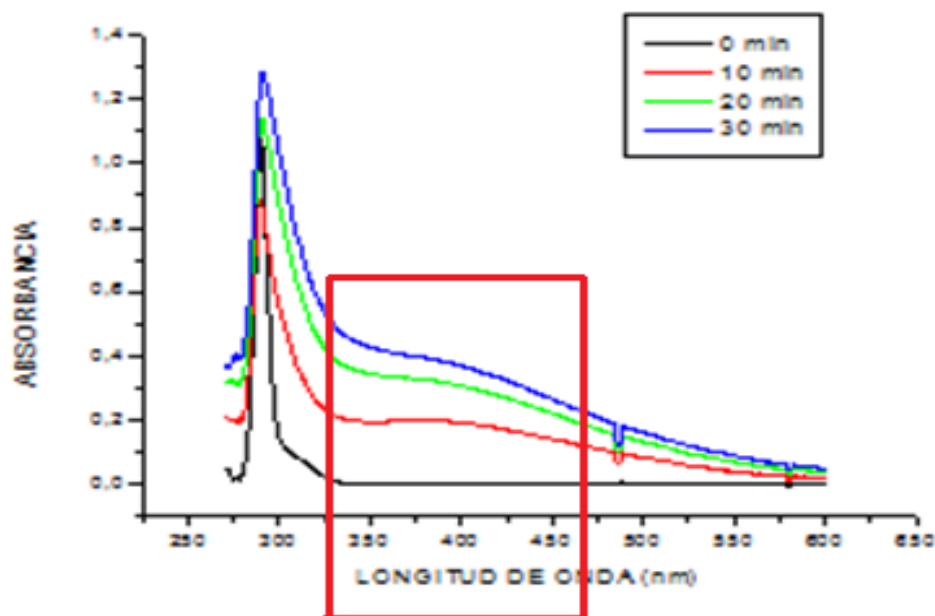


Figura 4.3.a: Maximo de absorción provocado por la aparición de compuestos intermedios que hace que el descenso en la concentración de contaminantes sea inapreciable.

Para poder analizar el descenso en la concentración de clorofenoles y como ha influido la luz ultravioleta en ese descenso, habría que someter las muestras a una separación cromatográfica.

La cromatografía permite separar físicamente los distintos componentes de una solución por la absorción selectiva de los constituyentes de una mezcla. En toda cromatografía existe un contacto entre dos fases, una fija que suele llamarse fase estacionaria, y una móvil (fase móvil) que fluye permanente durante el análisis, y que en este caso es un líquido o mezcla de varios líquidos. La fase estacionaria por su parte puede ser alúmina, sílice o resinas de intercambio iónico que se encuentran disponibles en el mercado. Los intercambiadores iónicos son matrices sólidas que contienen sitios activos (también llamados grupos ionogénicos) con carga electrostática (positiva o negativa). De esta forma, la muestra queda retenida sobre el soporte sólido por afinidad electrostática. Dependiendo de la relación carga/tamaño unos constituyentes de la mezcla serán

retenidos con mayor fuerza sobre el soporte sólido que otros, lo que provocará su separación. Las sustancias que permanecen más tiempo libres en la fase móvil, avanzan más rápidamente con el flujo de la misma y las que quedan más unidas a la fase estacionaria o retenidas avanzan menos y por tanto tardarán más en salir o fluir.(4)

La aplicación de la cromatografía fue descartada por su complejidad y debido a que nos saldríamos del tema que nos ocupa.

Dado que no fue posible la determinación de esos compuestos intermedios por otros métodos, se descartó la opción de realizar la prueba nuevamente, pero esta vez con un catalizador, que como se mencionó anteriormente provoca mejores resultados.

En cuanto al análisis de los cloruros, podemos observar que tanto en el caso del 3 – clorofenol, así como del 4 – clorofenol, ambos sufren un aumento considerable hasta los 40 minutos, una vez alcanzado dicho tiempo el aumento es casi despreciable, por lo que podemos considerar que se alcanza el máximo valor a ese tiempo. En el caso del 2 – clorofenol, podemos observar que incluso después de 120 minutos de experiencia los valores siguen aumentando y no se estabilizan.

En el estudio de fenoles, podemos observar nuevamente que se produce un descenso notable en la concentración de cada uno de los cloruros hasta los 60 min de experiencia. Una vez transcurrido dicho tiempo, el descenso se detiene. En el caso del 2 – clorofenol, se produce un descenso nuevamente como ocurriera en el caso del 3 y el 4, pero observamos que en la medida tomada a los 120 min de experimento, el valor obtenido se sale de los patrones normales de conducta. Esto puede ser debido principalmente a un error a la hora de la medida de la muestra, ya pueda ser a nivel humano o mecánico. Lo que podemos concretar es que se puede apreciar un descenso hasta los 60 minutos de degradación por luz ultravioleta.

CAPITULO 5: FOTODEGRADACIÓN EN LA INDUSTRIA

TEXTIL

Como hemos mencionado anteriormente, el volumen de la población ha aumentado considerablemente en los últimos años, produciendo que el número de litros de agua de desecho aumente exponencialmente.

Estas aguas proceden de diferentes vías, pero la vía que mayor agua de desecho produce es la industria. Muchas industrias en sus procesos de producción necesitan del agua para diferentes motivos.

Nosotros centraremos nuestra atención en la industria textil, industria que genera grandes volúmenes de agua de desecho, en donde podemos encontrar colorantes y otras sustancias nocivas para el ser humano, así como la fauna y la flora.

Según el BREF (Best Available techniques reference documents) del sector las técnicas y procesos aplicados que recoge son los denominados “procesos de acabado”: tratamiento previo, tinte, estampado, acabado y revestimiento, inclusive lavado y secado. El documento también recoge brevemente procesos anteriores como la fabricación de fibras sintéticas, la hilatura, la tejeduría, el tricotado, etc... , ya que pueden influir en gran medida en el impacto ambiental de las actividades de proceso húmedo posteriores. El principal problema ambiental que tiene el sector textil radica en las aguas residuales que genera y en la carga química que las mismas contienen. El Descrudado de la lana con agua genera un efluente con un elevado contenido de materia orgánica y cantidades variables de microcontaminantes debido a los plaguicidas aplicados al ovino. Los plaguicidas más comunes son los organofosforados (OP), los piretroides sintéticos (SP) y los insecticidas reguladores del crecimiento (IGR). Todavía se encuentran plaguicidas organoclorados (OC) en la lana de algunos países productores. Un gran porcentaje de la carga total de emisión de las actividades de la industria textil es imputable a sustancias que ya están en la materia prima antes de entrar en el proceso de acabado (por ejemplo, impurezas y materiales afines para fibras naturales, agentes de preparación, lubricantes de hilatura, agentes de encolado, etc.). Todas estas sustancias suelen eliminarse de la fibra durante el proceso de

tratamiento previo al tinte y al acabado. La eliminación de productos auxiliares como los lubricantes de hilatura, los aceites de tricotado y los agentes de preparación mediante tratamiento húmedo pueden generar vertidos, no sólo de sustancias orgánicas poco biodegradables como los aceites minerales, sino también de compuestos peligrosos como los hidrocarburos poliaromáticos, los alquifenoletoxilatos (APEO) y los biocidas. El blanqueado con hipoclorito sódico da lugar a reacciones secundarias que forman compuestos organohalogenados (triclorometano en su mayor parte). Las sustancias contaminantes de las aguas pueden tener su origen en los propios tintes (como la toxicidad acuática, los metales o el color), en los productos auxiliares que contiene la formulación del tinte (como agentes dispersantes o antiespumantes, etc.), en los productos químicos y auxiliares básicos que se utilizan en los procesos de tintura (como álcalis, sales, agentes reductores y oxidantes, etc.) y en los contaminantes residuales presentes en la fibra (como residuos de plaguicidas en la lana o acabados de hilado en las fibras sintéticas). Los niveles de emisión y consumo están muy relacionados con el tipo de fibra, su composición, la técnica de tintura y las máquinas utilizadas.

Es por eso, que los organismos gubernamentales, están utilizando diferentes métodos para limpiar las aguas de desecho, entrando de esta manera dentro de los márgenes considerados no peligrosos para el medio ambiente.

Los métodos que vamos a analizar y los más extendidos son, la fotocatalisis heterogénea (dioxido de titanio), y la fotocatalisis homogénea (foto – fenton).

5.1 - NORMATIVA VIGENTE REFERENTE A VERTIDOS LÍQUIDOS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL.

Según el REAL DECRETO “1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas”.

Los límites máximos para el vertido de las aguas de desecho son:

PARAMETRO	VALOR LIMITE
Temperatura	40 °C
ph	6 – 10
DQO	1500 mg.L ⁻¹
Conductividad a 20°C	6000 μ S.cm ⁻¹
Indice de fenoles	2 mg.L ⁻¹
Sulfatos	1000 mg.L ⁻¹
Nitratos	500 mg.L ⁻¹
Nitrogeno Organico	700 mg.L ⁻¹
Amonio	50 mg.L ⁻¹
Hierro	5 mg.L ⁻¹
Materias inhibidoras	25 equitox.m ³

Tabla 5.1.a: Valores maximos para el vertido de las aguas de desecho

Aunque estos parametros son los estipulados para las aguas de desecho generadas por la industria, la industria textil esta sometida a una mayor restriccion en la concentracion de contaminantes permitida. Esto se debe a que los colorantes que utiliza son realmente nocivos para el medio ambiente.

Dichos parametro son, como se comento anteriormente, los estipulados por el proyecto europeo RESITEX, financiado por la comision europea para el control de agua residual procedente de la industrial textil.

PARAMETRO	VALOR LÍMITE
DQO	< 100 mg/L
NNH3	< 15 mg/L
SST	>80 mg/L
Cl	< 1200mg/L
Color	No detectable en una disolucion 1/20

Tabla 5.1.b: Valores maximos en residuos de la industria textil

Debido al problema de la sequia, el proceso de reutilizacion de las aguas residuales tomo vital importancia, ampliandose el numero de industrias y de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) que generaban este recurso hidrico.

Según fuentes de AGBAR actualmente la reutilización del agua en este contexto está en términos generales en torno al 10-12%. Debido a este auge, en 2007 se aprobó el REAL DECRETO 1620/2007, “*de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas*”. En dicho decreto se establecen una serie de disposiciones y una serie de criterios de calidad según el uso que se le quiera dar al agua regenerada [US/EPA 2004]. Para usos industriales, los parámetros son:

PARAMETRO	VALOR LÍMITE
Solidos en Suspensión	35 mg.L ⁻¹
Turbidez	15 UNT
Nemátodos intestinales.	No se fija limite
<i>Escherichia Coli</i>	1000 UFC.100 mL ⁻¹
<i>Legionella spp</i>	100 UFC.L ⁻¹

Tabla 5.1.c: Valores aguas reutilizables.

5.2 - FOTODEGRADACIÓN DE AGUAS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE FOTO – FENTON.

A continuacion analizaremos los resultados obtenidos sobre los vertidos textiles producidos por una empresa de Barcelona (Blanco Jurado, Jose), sobre los que se aplica una degradacion Foto – Fenton. Se trata de un estudio ajeno y procederemos a su resumen y posterior analisis.

El tratamiento del efluente consiste en dos balsas de homogeneizacion y aireacion, que minimizan los picos de carga en el vertido, reducen la carga organica, y bajan la temperatura a 28 – 38 °C de los aproximadamente 60°C a los que tiene lugar el proceso. Las muestras fueron tomadas directamente de la segunda balsa de homogeneizacion. Se emplearon garrafas de 5 y 8 L para su transporte al laboratorio y fueron conservadas

a una temperatura de 4 °C. En cada ocasión se realizaron las caracterizaciones oportunas ya que la carga de los efluentes de este tipo de empresas no es constante. Según las condiciones de producción, pueden presentar una variabilidad elevada en la carga contaminante de la misma.

Las siguientes tablas recogen la caracterización, en los diferentes rangos encontrados, de las muestras analizadas en las diferentes tomas realizadas a lo largo del tiempo de duración del proyecto.

PARAMETRO	RANGO MINIMO - MÁXIMO
<i>PARAMETROS GENERALES</i>	
pH	7,19 – 7,53
Conductividad ($\mu S.cm^{-1}$)	3950 – 5200
Solidos en suspension ($mg.L^{-1}$)	35,05 – 90,48
Turbidez (UNT)	55 – 85
Índice de color (cm^{-1})	1,3 – 2,5

Tabla 5.2.a: parámetros generales del agua textil a analizar.

PARAMETRO	RANGO MINIMO – MÁXIMO
<i>PARAMETROS DE CONTENIDO ORGANICO E INORGANICO</i>	
DQO ($mg.L^{-1}$)	1500 – 2750
DBO ₅ ($mg.L^{-1}$)	750 – 950
DBO ₅ /DQO	0,35 – 0,55
COT ($mg.L^{-1}$)	350 – 500
NT ($mg.L^{-1}$)	25 – 60

Tabla 5.2.b: parámetros de contenido orgánico e inorgánico del agua a analizar

PARAMETRO	RANGO MINIMO - MAXIMO
<i>IONES ORGANICOS</i>	
Cloruros (mg.L ⁻¹)	860 – 1250
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	250 – 300
Dureza (Ca – Mg)(mg.L ⁻¹)	500

Tabla 5.2.c: iones orgánicos del agua a analizar

PARAMETRO	RANGO MINIMO - MAXIMO
<i>PARAMETROS MICROBIOLOGICOS</i>	
Escherichia coli (UFC . 100 ml ⁻¹)	80000
Legionella spp (UFC . L ⁻¹)	Ausencia
Nematodos Intestinales (huevos . L ⁻¹)	3

Tabla 5.2.d: parámetros microbiológicos del agua a analizar

PARAMETRO	RANGO MINIMO - MAXIMO
<i>METALES</i>	
Cromo total (mg.L ⁻¹)	0,057
Hierro (mg.L ⁻¹)	0,034
Niquel (mg.L ⁻¹)	< 0,01
Cobalto (mg.L ⁻¹)	0,003
Estaño (mg.L ⁻¹)	0,586
Cadmio (mg.L ⁻¹)	< 0,01

Plomo (mg.L ⁻¹)	< 0,01
-----------------------------	--------

Tabla 5.2.e: metales del agua a analizar

Como podemos observar, dichas aguas contienen una DQO elevada, bajo – medio contenido de sólidos en suspensión, pH neutro y una conductividad moderada, tal y como era de esperar de unas aguas residuales de un proceso textil de estas características. Cabe destacar como reseña que estas aguas residuales carecen prácticamente, a diferencia de otras aguas textiles, de colorantes. Posteriormente analizaremos otro proceso Foto – Fenton con colorantes textiles.

Por último, las aguas presentan una relación DBO₅ / DQO entre 0,35 y 0,55, dichos valores se encuentran en el límite de lo que sería un agua residual biodegradable. La variación de los parámetros según el día de muestra se debe como es evidente al volumen de la producción y a la disminución de carga de trabajo de la empresa, causando una menos contaminación en las aguas.

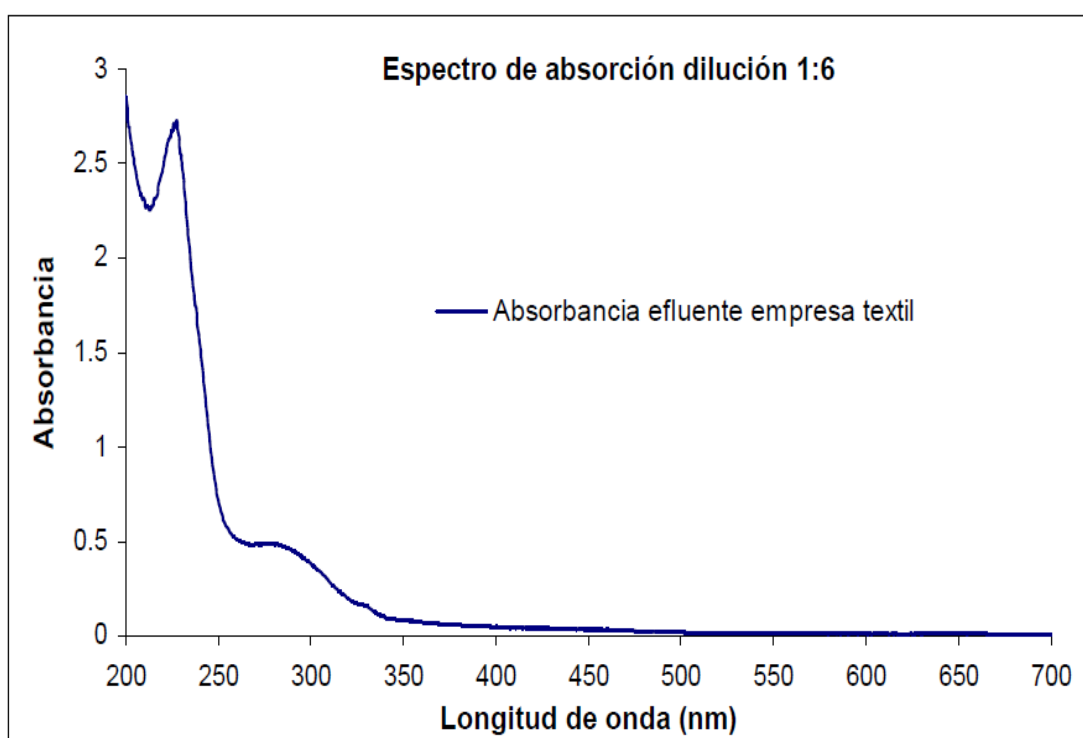


Figura 5.2.a: Absorbancia del agua a tratar

En la Figura 5.2.a mostramos la curva de absorbancia del agua antes de analizar, para hacer una posterior comparación con el agua tratada.

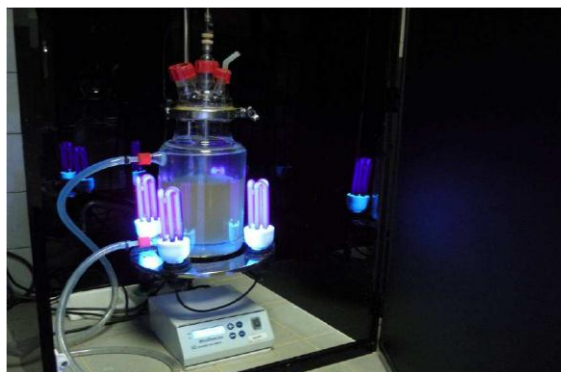


Figura 5.2.b: Reactor Foto - Fenton

En la Figura 5.2.b mostramos el reactor utilizado para la experiencia y análisis de las aguas.

Para obtener una información más precisa en la toma de datos, se realizan los experimentos variando las condiciones operacionales. A continuación mostramos una tabla con dichas condiciones.

ENSAYO - RATIO	CONDICIONES (mg.L^{-1})
<i>Serie 1: Efecto de la concentración de H_2O_2</i>	
1 – 1 : 18,75	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1650$; $[\text{Fe(II)}] = 216$
2 – 1 : 25	3300 ; 216
3 – 1 : 56,25	4950 ; 216
4 – 1 : 70,05	6600 ; 216
<i>Serie 2 : Efecto de la concentración de Fe(II)</i>	
5 – 1 : 15	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3300$; $[\text{Fe(II)}] = 361$
6 – 1 : 33,95	4950 ; 361
<i>Serie 3 : Efecto de la influencia de la temperatura</i>	

7 – 1 : 56,25	25°C, [H ₂ O ₂] = 4950 ; [Fe(II)] = 216
8 – 1 : 56,25	30°C, 4950 ; 216
9 – 1 : 56,25	35°C, 4950 ; 216
10 – 1 : 56,25	45°C, 4950 ; 216
<i>Serie 4 : Influencia de otras variables</i>	
11 – 1 : 56,25 (filtrado)	35°C, [H ₂ O ₂] = 4950 ; [Fe(II)] = 216
12 – 1 : 56,25 (pulsos)	35, 4950 ; 216

Tabla 5.2.f: condiciones operacionales llevadas a cabo en la experiencia

5.2.1 – EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H₂O₂

Se realiza un estudio del peróxido de hidrogeno con la intención de encontrar la dosis óptima para la degradación de los componentes en agua. Obteniéndose los siguientes resultados. (Figura 5.2.1.a)

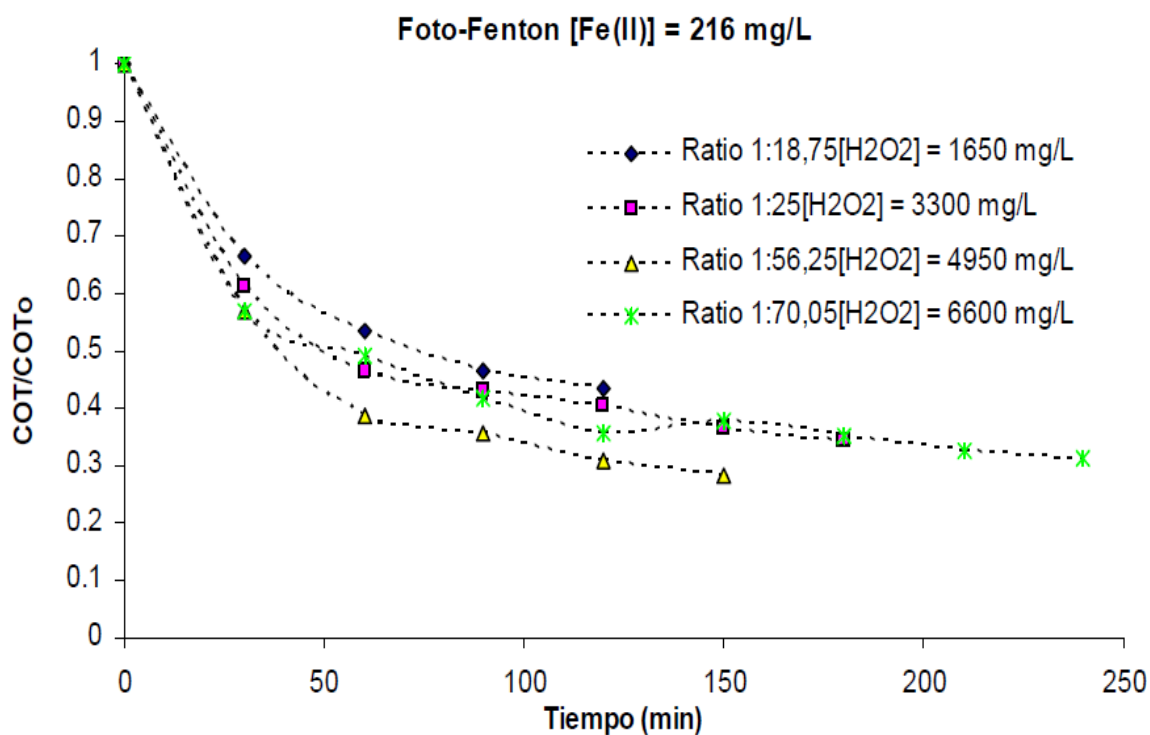


Figura 5.2.1.a: cinética proceso Fenton variando la concentración de peróxido de hidrogeno.

El final de la cinética viene dado por la desaparición del agente oxidante, tal y como podemos apreciar en la figura 5.2.1.b. Se descarta la cinética 1: 18,75 dado que no degrada lo suficiente y el peróxido de hidrogeno se consume en muy poco tiempo. Por este motivo al continuar añadiendo más reactivo oxidante a las siguientes cinéticas se ve como claramente la degradación va aumentando.

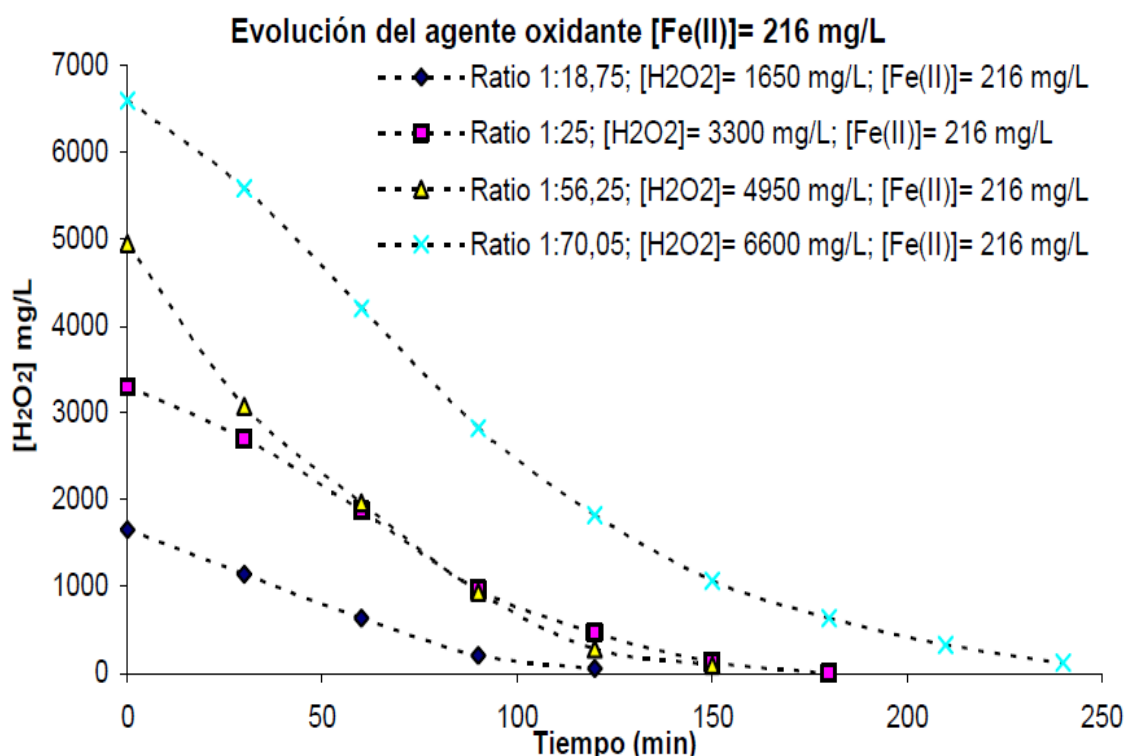


Tabla 5.2.1.b: Tiempo que tarda en consumirse el peróxido de hidrogeno

Sin embargo podemos observar que al añadir más peróxido de hidrogeno del estequiometrico, la cinética de degradación vuelve a ser menos efectiva. Esto es debido a que el mismo peróxido, al encontrarse en un gran exceso con respecto a la concentración de catalizador, se va degradando mediante los radicales hidroxilos. En este caso se da como concentración de peróxido de hidrogeno optima 4950 mg/l que le corresponde a un ratio de 1: 56,25.

A continuación mostramos una gráfica comparativa donde podemos apreciar de forma detallada el porcentaje de COT que se ha degradado en el proceso Foto – Fenton, donde observamos con mayor apreciación que la mejor ratio es la de 1: 56,25. (Figura 5.2.1.c)

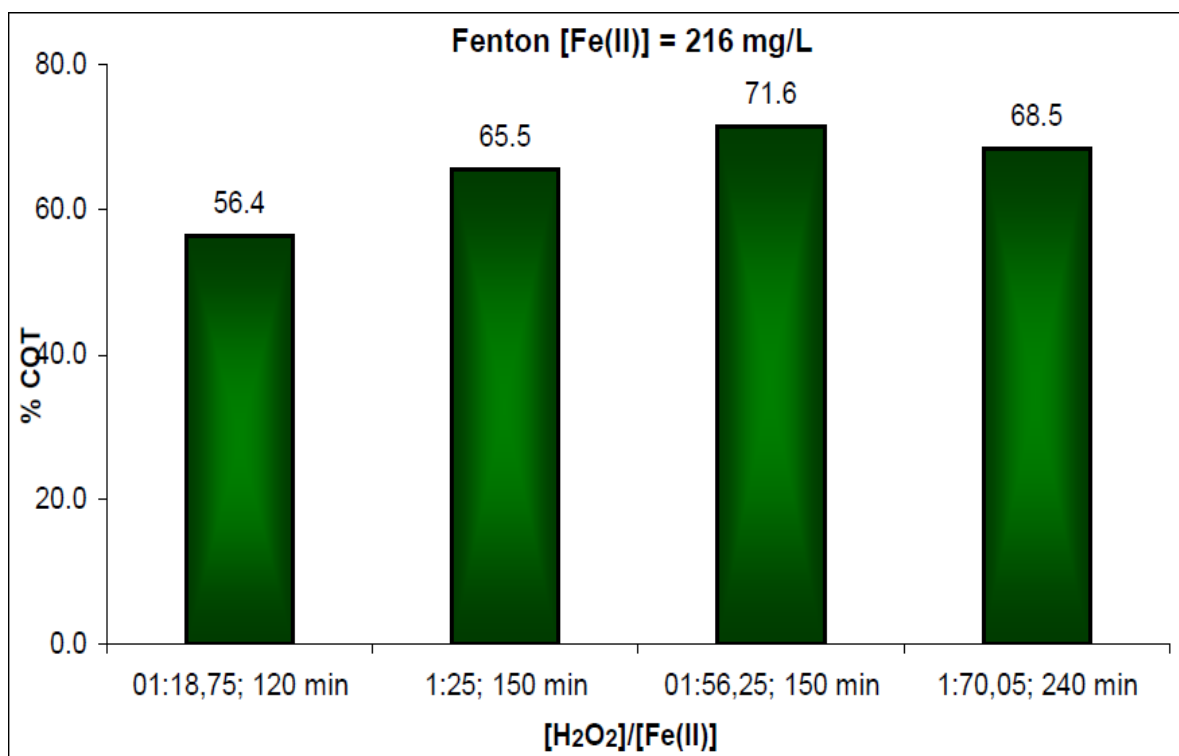


Figura 5.2.1.c: Tabla comparativa de degradación frente al ratio.

5.2.2 - EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe (II)

Partiendo de la cantidad de peróxido de hidrogeno estequiometrico se estudió el efecto de varias relaciones iniciales. La concentración de Fe (II) es muy importante, puesto que al tratarse de un proceso foto asistido los complejos que pueden formarse con el Fe (III) pueden ser destruidos por la radiación, favoreciendo así el ciclo del Fe (II).

La concentración del catalizador fue de 361 mg.L^{-1} lo que corresponde a unos ratios respecto de H_2O_2 de 1: 15. También se realizó una cinética con una dosis mayor de agente oxidante (4950 mg.L^{-1}), lo que corresponde a un ratio de 1: 33,75. En la Figura 5.2.2.a, podemos apreciar la evolución de la degradación del COT para ambos experimentos.

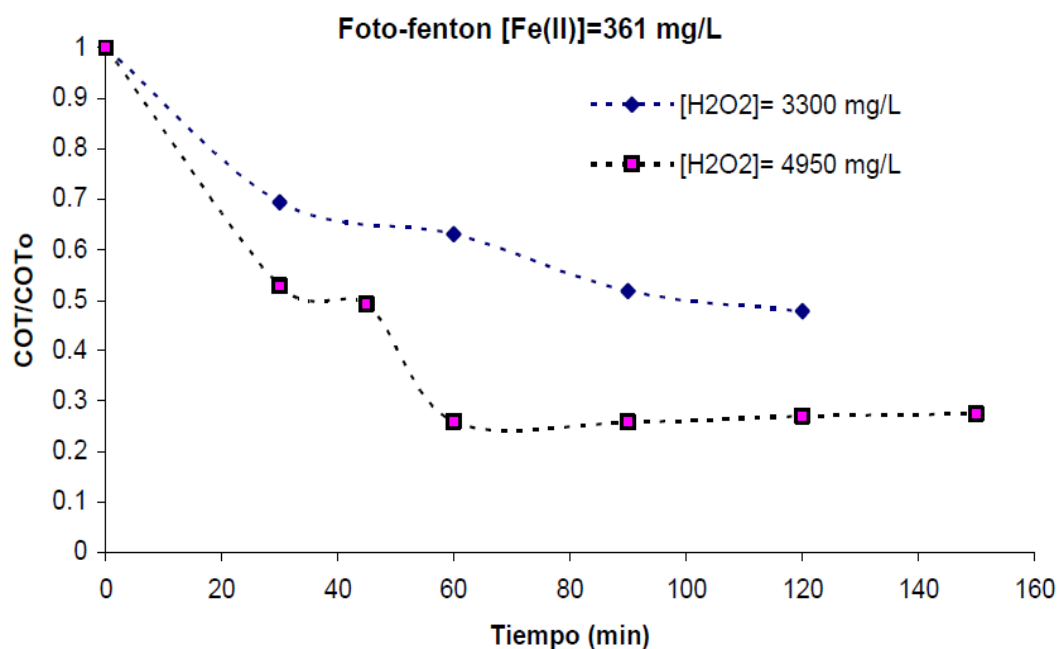


Figura 5.2.2.a Evolución de la cinética de degradación para ambos experimentos

Como se observa claramente la concentración óptima es la correspondiente a 4950 mg.L⁻¹ ya que tiene una degradación mayor. Con la intención de establecer una cinética óptima para el proceso Foto – Fenton se compara la cinética de ratio 1: 56,25 con la de ratio 1: 33,75. (Figura 5.2.2.b).

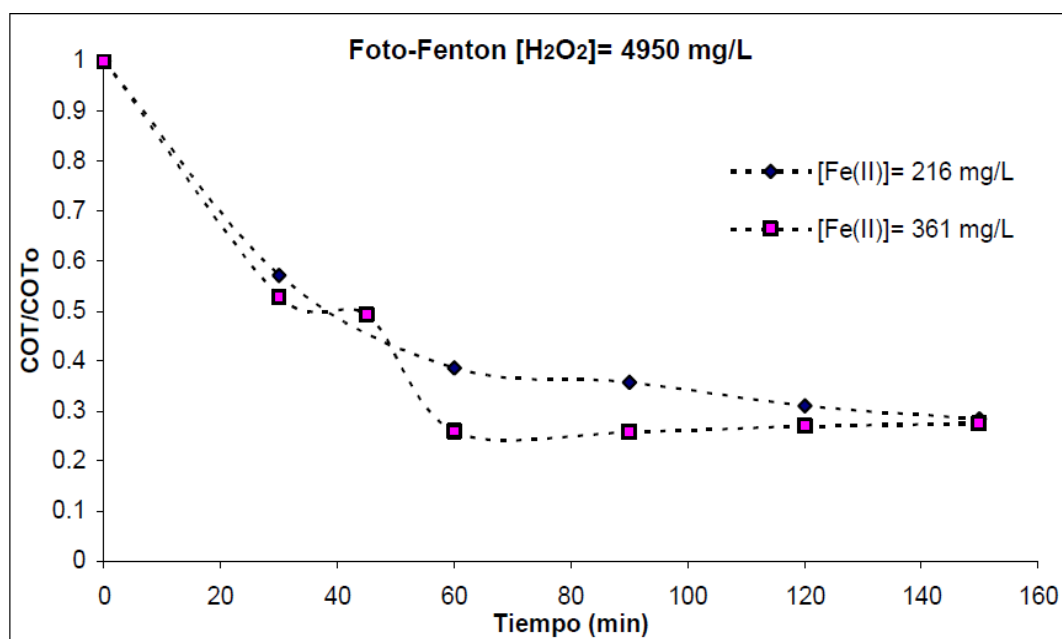


Tabla 5.2.2.b: Tabla comparativa entre ratio 1:56,25 y 33,75

Como podemos observar ambas cinéticas degradan la misma cantidad de COT, para el mismo tiempo del proceso, aunque como podemos observar la cinética en la ratio 1: 33,75 la velocidad de degradación es mucho mayor por el hecho de tener una mayor concentración de catalizador. La diferencia reside en la concentración de catalizador residual al finalizar el proceso, que corresponde a $0,172 \text{ mg.L}^{-1}$ para el ratio de 1: 56,25 y de $0,488 \text{ mg.L}^{-1}$ para el ratio de 1: 33,75. Por lo que damos por optima la cinética correspondiente a la ratio 1: 56,25 con una concentración de Fe (II) de 216 mg.L^{-1} .

5.2.3 - .EFECTO DE LA TEMPERATURA

Posteriormente se quiso comprobar la evolución del COT (Carbono Orgánico Total) debido a la influencia de la temperatura.

Para ello se realizó la cinética a diferentes temperaturas (25, 30, 35, 45 °C). Obteniendo los resultados que podemos observar en la Figura 5.2.3.a.

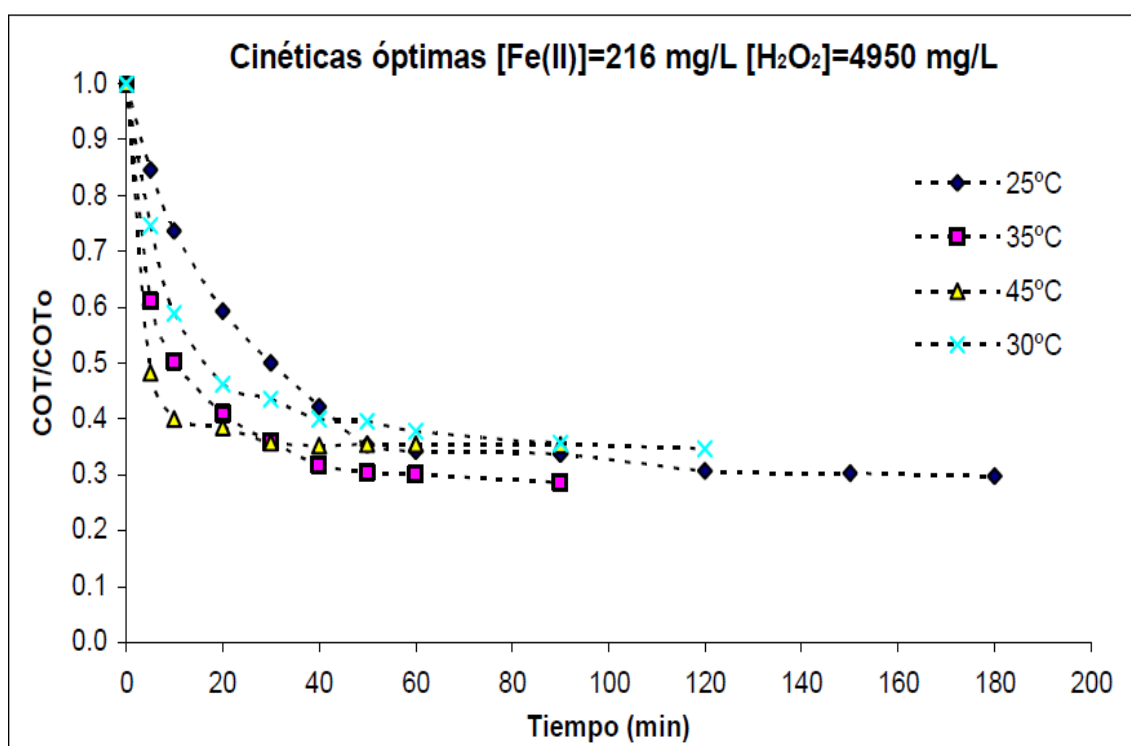


Figura 5.2.3.a: Comparativa de la cinética a diferentes temperaturas.

Como podemos observar la temperatura ha aumentado la velocidad del proceso. Al aumentar la temperatura, en el inicio de la reacción (más o menos los primeros 40 minutos), la reacción es más rápida a medida que

aumentamos la temperatura, hasta que llega un punto en el que dicha degradación se estabiliza y se mantiene constante.

A la temperatura de 45 °C el aumento térmico provoca la precipitación del hidróxido de hierro (III), reduciendo considerablemente la eficacia del proceso a tiempos largos de reacción. Con los datos obtenidos anteriormente se da como buena la cinética para una temperatura de 35 °C. Temperatura idónea si tenemos en cuenta que la temperatura a la que sale el efluente normalmente en la industria textil, oscila entre 28 – 38 °C.

5.2.4 – INFLUENCIA DE OTRAS VARIABLES

5.2.4.1 – FILTRACIÓN PREVIA

La presencia de sólidos en suspensión puede tener una mayor influencia sobre el proceso al trabajar con radiación ultravioleta, ya que puede inhibir su penetración en la disolución debido a fenómenos de dispersión. Para investigar el efecto de esta variable se llevó a cabo el experimento nuevamente en las mismas condiciones obtenidas anteriormente pero con la muestra filtrada mediante un filtro de 0,45 µm). Obteniendo los resultados reflejados en la Figura 5.2.4.1.a).

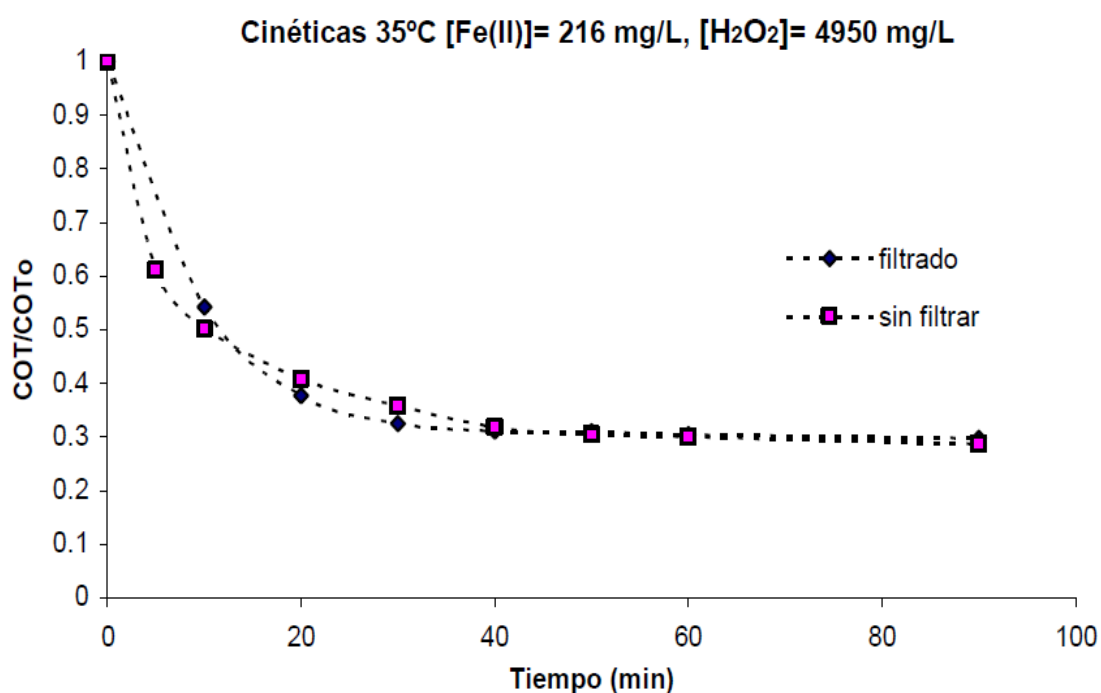


Figura 5.2.4.1.a: Relación entre cinéticas con filtrado y sin filtrar.

Se refleja una degradación muy similar en ambos casos. La degradación en los primeros 40 minutos es ligeramente más rápida para el caso de la muestra filtrada, aunque a partir de los 30 minutos ambas cinéticas degradan al mismo porcentaje de COT.

Podemos concluir con dichos resultados que la filtración previa de la muestra no supone una variable significativa.

5.2.4.2 – ADICIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDROGENO A PULSOS

Realizamos la prueba a las mismas condiciones estequiometrias encontradas anteriormente y con un número de pulsos correspondiente a 10 cargas de una concentración cada media hora, con una concentración de 330 mg.L^{-1} por pulso. Obteniéndose los resultados que podemos observar en la Figura 5.2.4.2.a.

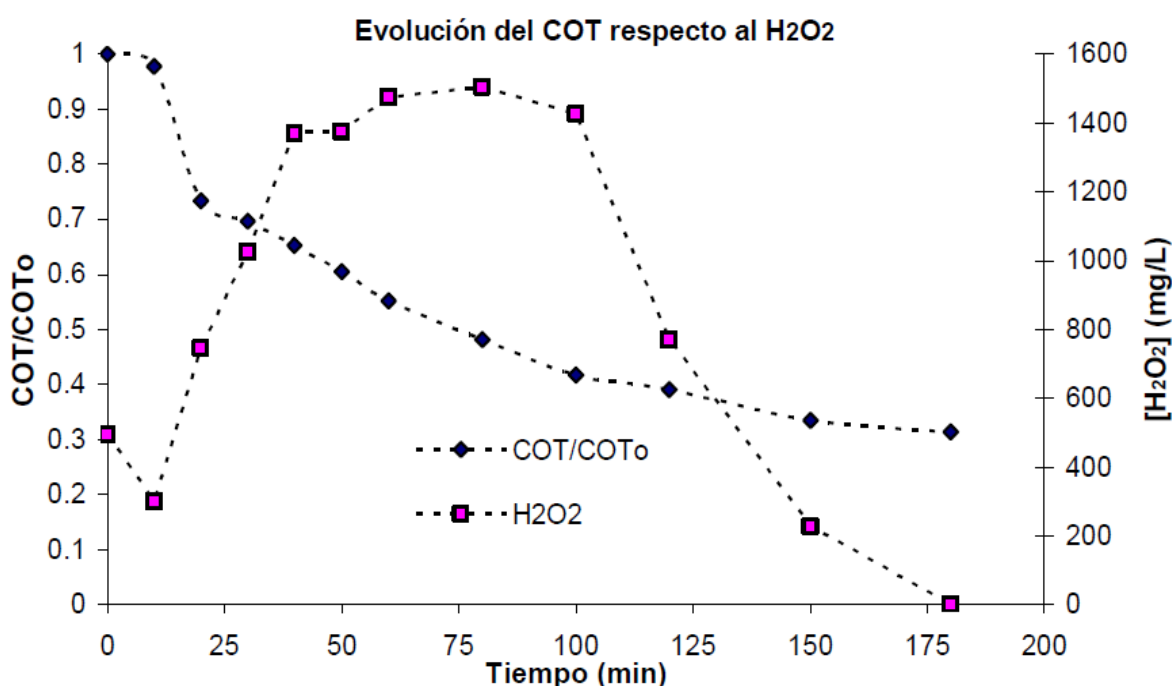


Figura 5.2.4.2.a: Comparativa a diferentes pulsos

Como podemos observar en la Figura 5.2.4.2.b, cuando se alimentó el peróxido de hidrogeno en varias cargas, se observa un efecto negativo en la eficacia del proceso.

Al comienzo de la reacción, la concentración del agente oxidante en el medio es muy baja. La concentración de peróxido a lo largo del ensayo va en aumento hasta que se deja de alimentar el proceso con H_2O_2 y se produce el descenso esperado, teniendo lugar la reacción de formación de radicales hidroxilo y el ciclo del Fe (II).

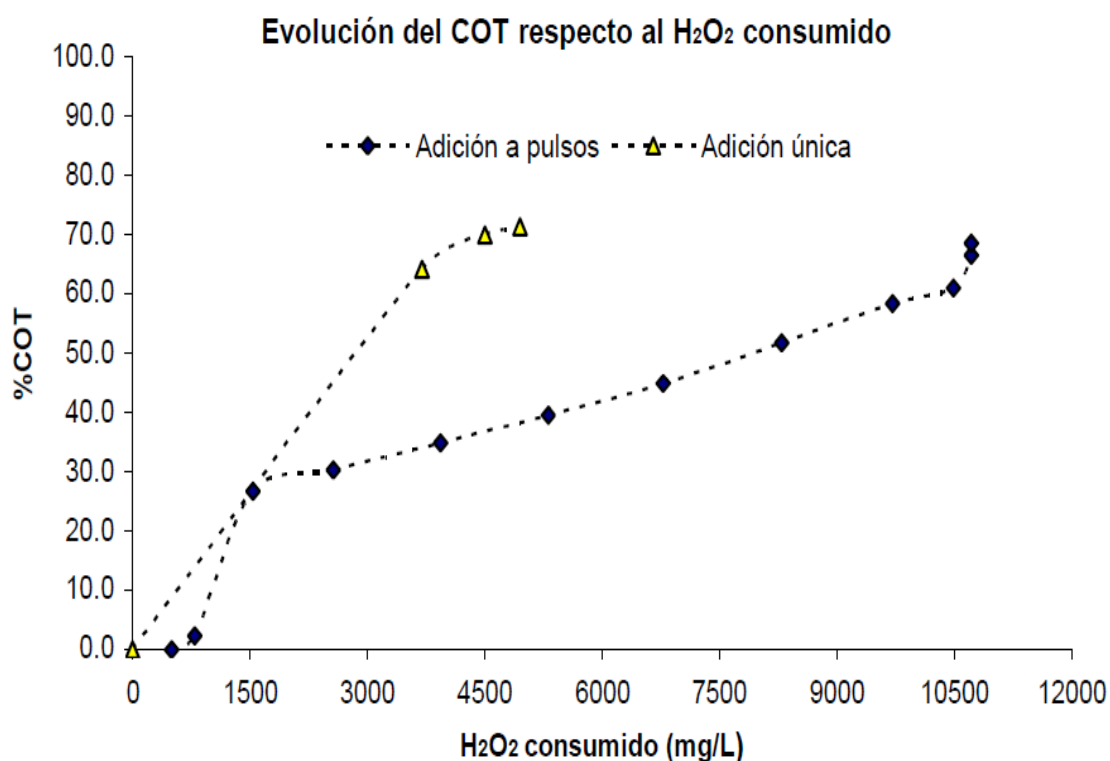


Figura 5.2.4.2.b: Evolución del COT respecto del peróxido de hidrogeno consumido

5.2.5 – RESULTADOS FINALES DEL PROCESO

Una vez realizada la degradación teniendo en cuenta los parámetros anteriormente citados, realizamos una comparativa en término de absorbancia, entre la muestra inicial y la muestra sometida a la degradación. (Figura 5.2.5.a)

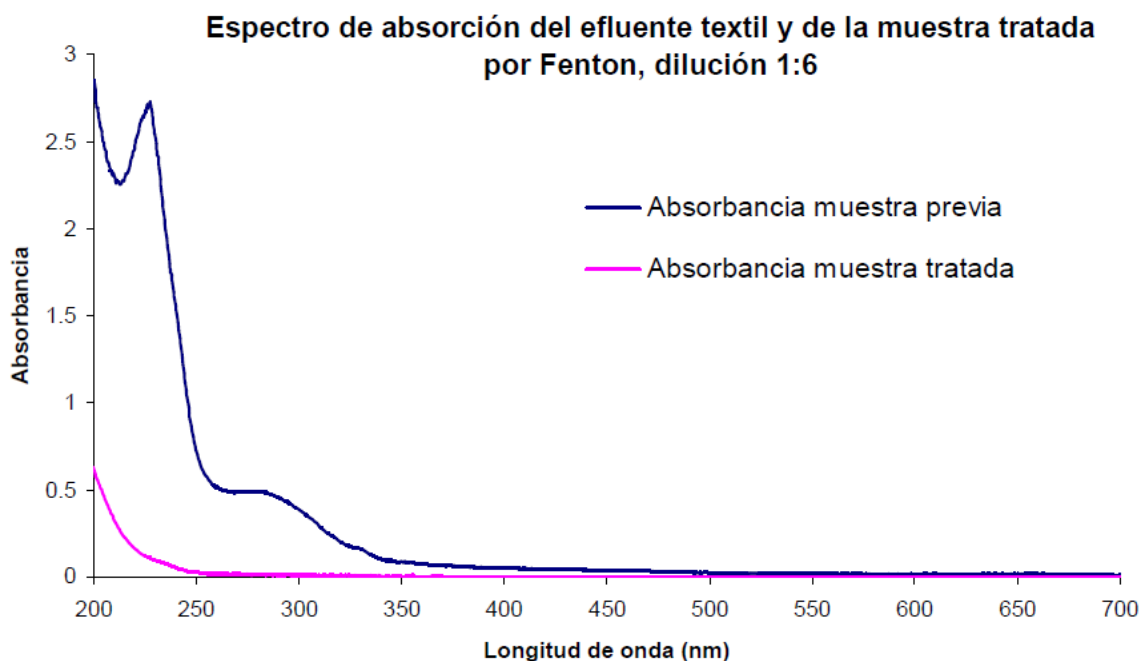


Figura 5.2.5.a: Diferencia de absorbancia entre muestra tratada y sin tratar

Como podemos observar comparando ambas muestras, la degradación, ha producido en el agua antes de tratar, una considerable disminución de los elementos contaminantes, incluso podríamos decir que prácticamente los anula por completo.

5.3 – FOTODEGRADACIÓN DE AGUAS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE TiO_2

Posteriormente analizaremos dos estudios realizados para aguas coloreadas procedentes de la industria textil. Una vez expuesto y analizados los resultados, los comentaremos y compararemos con los obtenidos para el proceso Foto – Fenton.

5.3.1 – FOTODEGRADACIÓN CON TiO_2 DEL COLORANTE ROJO AMARANTO

Se lleva a cabo el estudio de la fotodegradación mediante luz solar y aplicando TiO_2 como catalizador realizado por Garcés Giraldo, Luis Fernando, para la revista de investigación “La sallista”

Para la realización del experimento se utilizó un colector solar cilíndrico parabólico compuesto y se analizaron las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los mayores porcentajes de remoción de color. Las variables analizadas en este experimento fueron, la concentración del catalizador, la concentración del peróxido de hidrogeno y la relación entre ambas frente a la degradación y la mineralización del color.

Para llevar a cabo este trabajo, se utilizaron soluciones sintéticas coloreadas con rojo amaranto de 100 mg/l, preparadas con agua potable. El máximo porcentaje de degradación obtenido fue del 93.48%, para una concentración de dióxido de titanio de 150 mg/l y 2 ml/l de peróxido de hidrogeno.

A continuación mostramos una tabla con los diferentes experimentos que se llevaron a cabo y las condiciones en cada uno de ellos. (Figura 5.3.1.a)

Numero experimento	Concentración colorante (mg/l)	Concentración de TiO_2 (mg/l)	Cantidad de H_2O_2 (ml/l)
1	100	0	1
2	100	0	2
3	100	50	0
4	100	50	1
5	100	50	2
6	100	100	0
7	100	100	1
8	100	100	2
9	100	150	0

10	100	150	1
11	100	150	2
12	100	30	0
13	100	30	1
14	100	30	2

Tabla 5.3.1.a: Ensayos realizados y condiciones de los mismos

Cada ensayo de la tabla se llevó a cabo por triplicado. A todas las muestras tomadas durante cada uno de ellos, se les realizó el análisis de color para medir la degradación y solo a las muestras 0, 4, y 8 de cada ensayo se les realizó la prueba de Carbono Orgánico Total con el objeto de determinar el grado de mineralización. La razón por la cual no se llevó a cabo el análisis de COT para la totalidad de las muestras, fue por los costos que incurren en la medición de este parámetro.

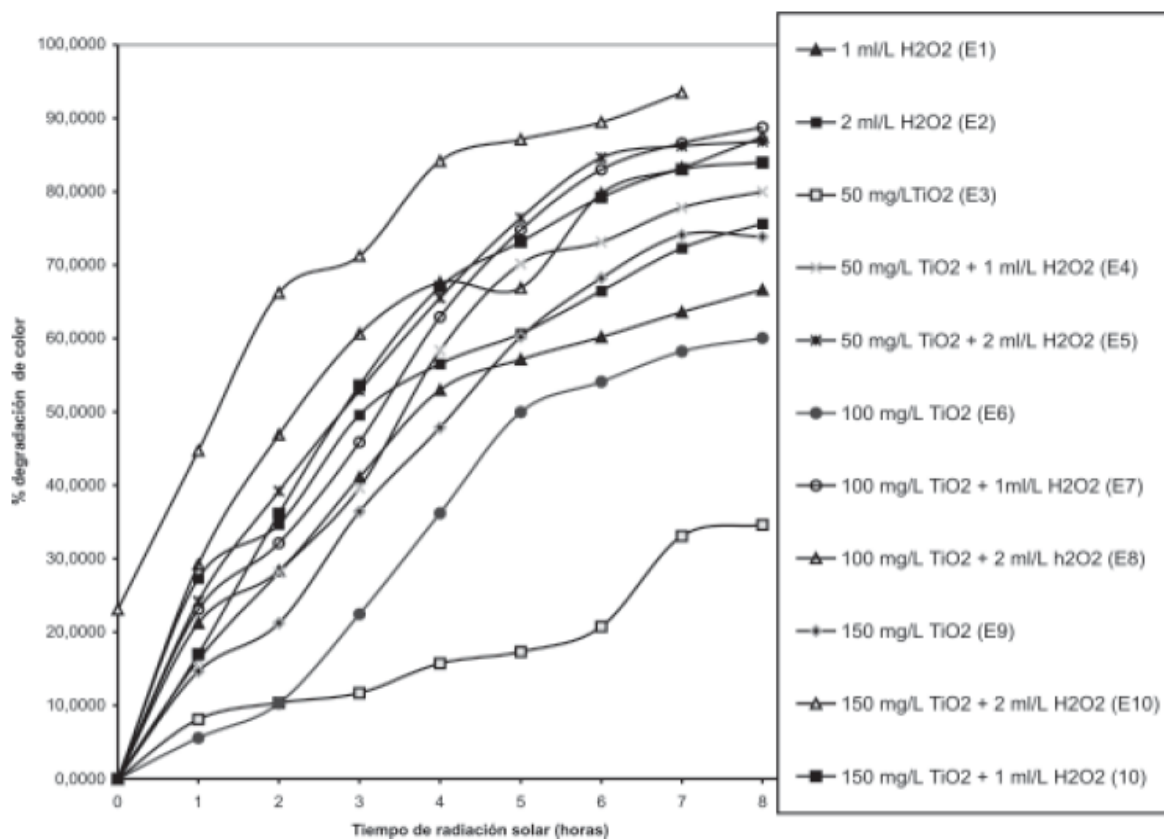


Figura 5.3.1.a: Comparativa de los diferentes experimentos.

Durante el proceso de degradación del colorante a lo largo de 8 horas de irradiación solar, usando 1ml/L de H_2O_2 se obtuvieron porcentajes de degradación del 67,83%, 88,82% y 65,29% al final del tratamiento en las tres replicas realizadas. En promedio, el porcentaje de degradación de dicho colorante es del 66,64% para estas dosis (Figura 5.3.1.a).

Cuando se usan 2 ml/l de H_2O_2 en la oxidación del colorante, se obtiene un incremento en la degradación de un 8,78% en comparación con el porcentaje promedio de degradación que se obtuvo al utilizar una dosis de 1 ml/l de H_2O_2 . Dicho incremento se debe principalmente al aumento de la cantidad del agente oxidante, es decir, de peróxido de hidrogeno. Cabe destacar como mencionamos con anterioridad, que el peróxido de hidrogeno actúa como oxidante creando radicales hidroxilo (OH).

El empleo de 50 mg/l de dióxido de titanio puede hacer posible la degradación del colorante, sin hacer uso de una agente oxidante como lo es el peróxido de hidrogeno, sin embargo, los porcentajes de degradación son mucho menores (37,81 %, 24,54 %, y 41,51% para un promedio de 34,62%) que cuando se usa el peróxido de hidrogeno (Figura 5.3.1.a), debido a que es más fácil la formación de radicales hidroxilos a partir del peróxido de hidrogeno. Los porcentajes de degradación del colorante usando 100 y 150 mg/l de dióxido de titanio, sin usar peróxido de hidrogeno, son un poco mayores que cuando se usa 50 mg/l de dióxido de titanio (sin usar peróxido de hidrogeno), debido a que existen más sitios activos y por lo tanto más moléculas de agua formando radicales hidroxilo. Aparentemente se podrá pensar que se pueden utilizar cantidades mayores de 150 mg/l de catalizador para obtener unos mejores resultados, pero como hemos comentado anteriormente, cuando los niveles de catalizador son muy altos, la efectividad de dicho catalizador desaparece puesto que se impide la entrada de los rayos UV.

Lo idóneo como podemos apreciar en la Figura 5.3.1.a es la combinación de H_2O_2 y TiO_2 , que es donde apreciamos mejores resultados en la degradación. Con el uso de 1 ml/l de peróxido de hidrogeno y 50 mg/l de dióxido de titanio en comparación con solo el uso de peróxido, se obtienen excelentes resultados para la degradación del colorante que nos ocupa. En las 3 réplicas realizadas se obtuvieron resultados de una

degradación del orden del 78,63%, 72,42% y 88,93% con un valor promedio de 79,97% (Figura 5.3.1.a). Al incrementar la cantidad de peróxido de hidrogeno (1 a 2 ml/l) para la misma concentración de dióxido de titanio (50 mg/l), los resultados obtenidos (tras 8 horas de exposición) fueron de un promedio de degradación de 86,62%, haciendo que la eficacia en el uso de 2 ml/l frente a 1 ml/l de peróxido de hidrogeno sea notable (se degrada un 6,85% más). (Figura 5.3.1.b)

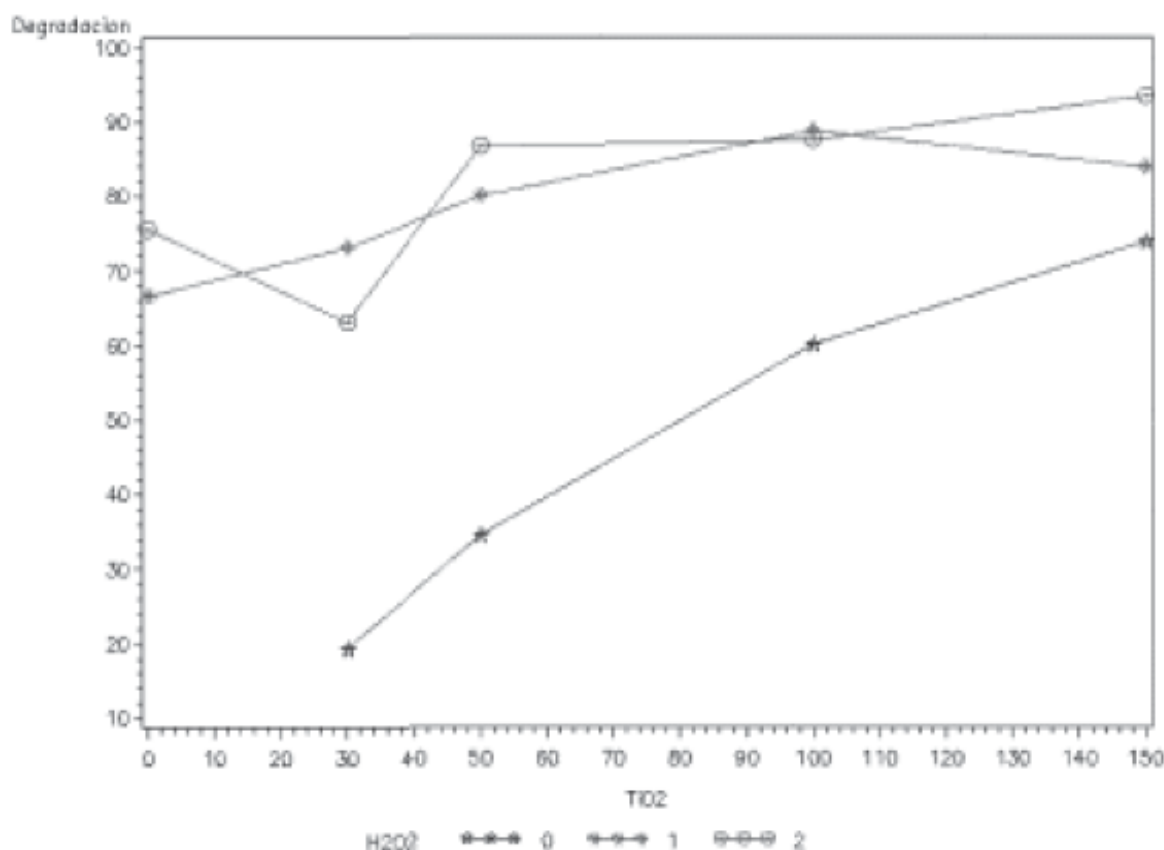


Figura 5.3.1.b: Comparativa de la degradación frente a diferentes valores de TiO₂ y H₂O₂

Con el uso de 100 mg/l de catalizador el aumento en la mejora de la degradación es significativo frente al uso de 50 mg/l, obteniendo como promedio de degradación un 60,06%. Es por eso que se pasó al análisis de 100 mg/l de catalizador con diferentes proporciones de peróxido de hidrogeno. Como podemos observar, al usar 100 mg/l de dióxido de titanio y 1 ml/l de peróxido de hidrogeno, la mejora en la degradación aumenta un 8,76% en comparación con la determinada anteriormente, mediante el uso de 50 mg/l y 1 ml/l.

Cuando se trabajó con 150 mg/l de dióxido de titanio pero sin peróxido de hidrogeno, el porcentaje de degradación alcanzo el 78,35%. Este valor aunque estadísticamente no es significativo, puede ser comparable con el valor de la degradación obtenido en el ensayo en el que solo se usaron 50 mg/l de dióxido de titanio, dado que para aumentar la degradación del color un 43,73 % se hizo necesario incrementar la dosis del dióxido de titanio en un 100 %.

Como podemos observar, cuando usamos 150 mg/l de dióxido de titanio y 2 ml/l de peróxido de hidrogeno, la degradación no solo se alcanza en un tiempo menor, sino que además llega al 94 %.

Por eso mismo podemos confirmar y observar mediante la experimentación que el porcentaje adecuado de dióxido así como peróxido de hierro, para este tipo de colorante industrial, es de 150 mg/l y 2 ml/l. No obstante, mientras que usemos 2ml/l de peróxido de hidrogeno y concentraciones de dióxido de titanio comprendidas entre 50 mg/l – 150 mg/l, obtendremos buenos resultados en la degradación (por encima del 80%).

5.4 COMPARATIVA ENTRE DEGRADACIÓN FOTO – FENTON Y TiO_2 .

Determinar que método es más efectivo de los dos sería una tarea difícil. Se ha comprobado en temas anteriores, que múltiples son los factores que intervienen en la fotodegradación. Hemos analizado dos experimentos utilizando ambas técnicas y con diferentes maneras de irradiar la luz ultravioleta.

Como hemos podido observar, usando Foto – Fenton y un fotorreactor de laboratorio, la degradación se acercaba casi al 99%, sin embargo, los costes de producción son mucho mayores que los que podemos tener con una fuente de irradiación gratuita como es el sol. Los tiempos necesarios para alcanzar una óptima degradación son totalmente distintos, trabajando en el caso del Foto - Fenton en una franja de 120 – 140 minutos, frente a las 7 horas necesarias en el caso del TiO_2 (usando luz solar como fuente de luz UV). Pese a los tiempos tan dispares, si el factor

tiempo no es un factor muy importante, el método con TiO_2 (con luz solar) es el más utilizado y sobre el que más se trabaja, teniendo en cuenta los beneficios obtenidos frente al coste generado.

A continuación, analizaremos un experimento en el que se usan ambos métodos, en las mismas condiciones de irradiación y tiempo (Matías Chacón, Juan). Se llevara a cabo el análisis de unas aguas procedentes de una empresa textil, mediante fotocátalisis solar y utilizando ambos métodos.

Se preparó agua sintética con el colorante naranja ácido 24 a una concentración parecida a la de una planta textil estudiada (200 mg/l), dichos experimentos se llevaron a cabo en un concentrador de canal parabólico compuesto con capacidad para concentrar 3 veces la radiación proveniente del sol. (Figura 5.4.a)

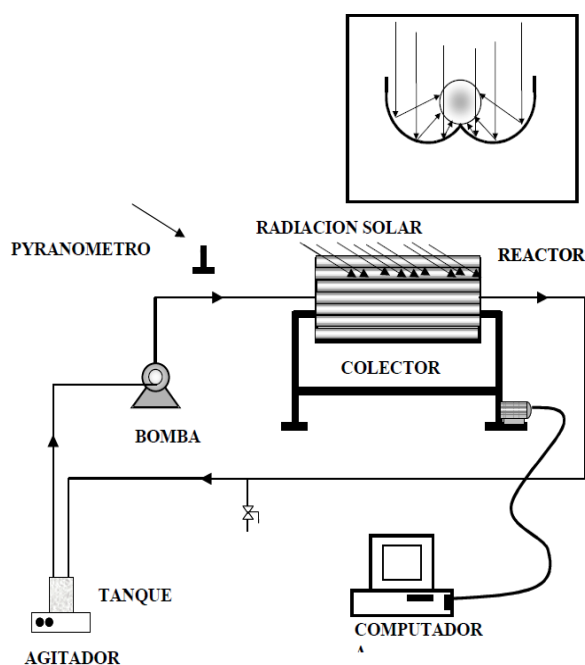


Figura 5.4.a: Diagrama del concentrador utilizado para el experimento

Para el proceso mediante fotocátalisis heterogénea, a 10 litros de agua con naranja ácido 24 a una concentración de 200 mg/l se agregó dióxido de titanio (0,5 gm/L aproximadamente), y la suspensión se recirculó en el concentrador solar durante 6 horas, obteniendo muestras cada hora.

Para la determinación del colorante en la muestra, fue filtrada a través de una membrana de Millipore de $0.22 \mu\text{m}$ con la intención de eliminar el

catalizador utilizado en el proceso. Posteriormente, se analizó la muestra filtrada mediante espectrofotometría UV/Vis a 444 nm. Para el proceso Foto – Fenton, a un volumen similar de agua con colorante a la misma concentración se agregaron 200 mg/l de sulfato ferroso y 1 g/L de peróxido de hidrogeno. En este caso, la muestra solo se recirculo por el concentrador una hora, obteniendo muestras cada 3 minutos y nuevamente como ocurriera con el caso anterior obtuvimos la evolución de la concentración de colorante mediante espectrometría UV/Vis.

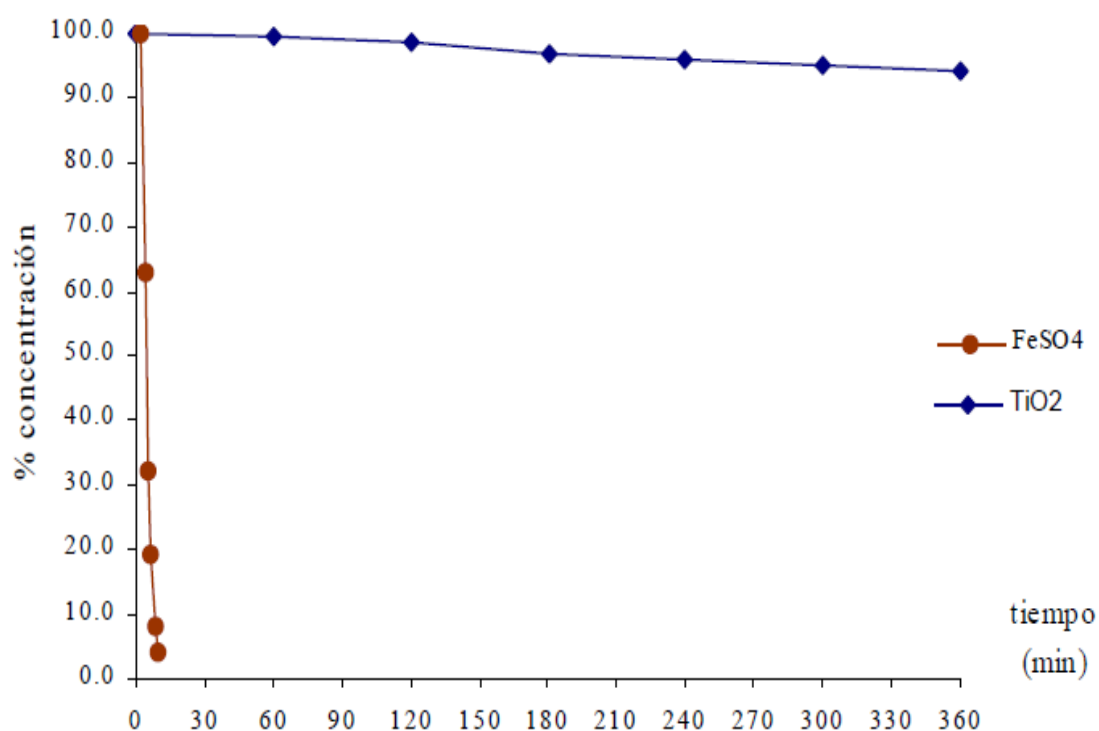


Figura 5.4.b: Comparativa entre ambas experiencias

Si observamos el porcentaje de degradación, podemos comprobar que mientras que el experimento con dióxido de titanio apenas alcanza el 6 % en un tiempo total de 360 minutos , el proceso Foto – Fenton casi consigue la completa eliminación del mismo, alcanzando un 96 % de degradación en apenas 18 minutos. Adicionalmente, el proceso de fotocatalisis homogénea mostro ventajas frente al proceso heterogéneo como la posibilidad de recuperar el Fe (III) depositado al final de las muestras experimentales, no fue necesario remover las partículas de semiconductor como en el caso del proceso heterogéneo y no se observó

adsorción del colorante en el catalizador como en el caso de la experiencia con dióxido de titanio.

Esta experiencia, no solo confirma lo que anteriormente exponíamos de los beneficios de la degradación Foto – Fenton frente a la realizada con dióxido de titanio, sino que además, podemos observar que para determinados colorantes como en el que nos ocupa en esta experiencia, la degradación con dióxido de titanio es muy baja o casi nula, manteniéndose los tiempos elevados que comentábamos anteriormente. (La degradación de colorantes en procesos textiles, son entre 6 y 44 veces más rápidos para el caso de la degradación Foto – Fenton que para la degradación con dióxido de titanio, según datos proporcionados por Matias Chacon, Juan)

Como hemos comentado anteriormente, uno de los problemas principales del uso del proceso Foto –Fenton frente al proceso con dióxido de titanio, es el costo del Fe (II) usado como catalizador. Por eso mismo, se realizó una experiencia con diferentes concentraciones de Fe (II) con la intención de averiguar el comportamiento y de esta manera disminuir costos. (Figura 5.4.c)

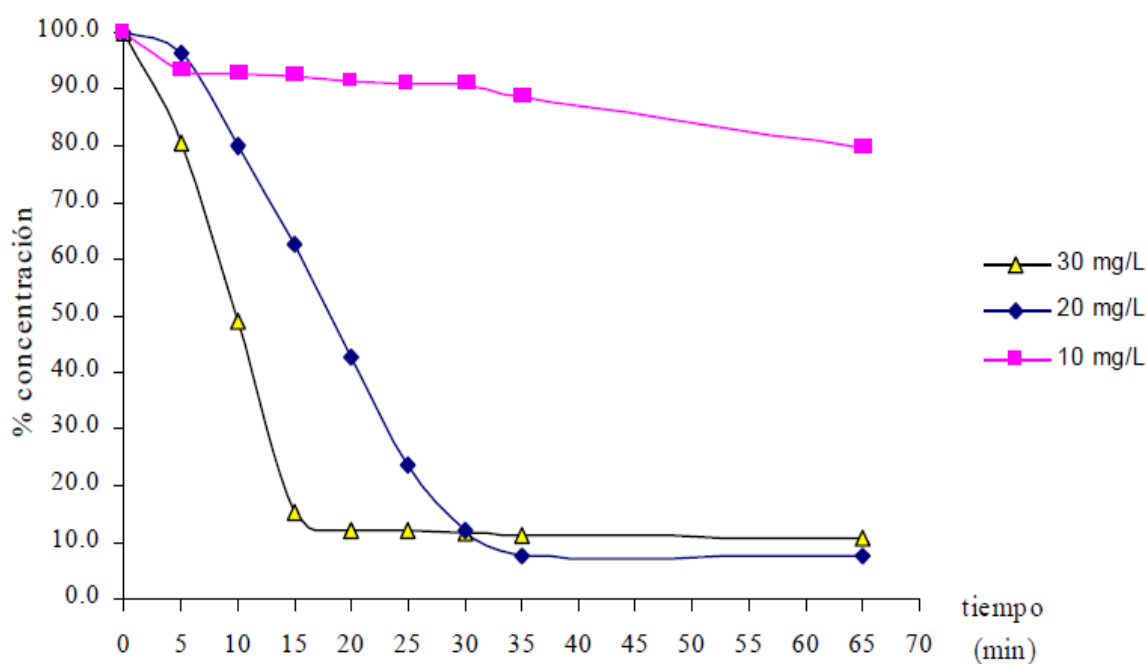


Figura 5.4.c: Comparativa entre diferentes concentraciones de Fe (II)

Como podemos observar en la figura 5.4.c, el aumento de la concentración provoca un aumento de la velocidad de degradación. En el caso de una concentración de 10 mg/l, el porcentaje de degradación del colorante apenas alcanza el 10 % después de 65 minutos de irradiación.

Si aumentamos la concentración y realizamos el experimento con una concentración de catalizador de 20 mg/l observamos que el porcentaje de degradación alcanza el 90 % en 35 minutos. Incrementamos el volumen de la concentración a 30 mg/l y observamos que el porcentaje de concentración disminuye respecto a 10 mg/l alcanzando un máximo de porcentaje de concentración del 85 %. Esto se debe principalmente y como ya hemos mencionado en temas anteriores, a la alta concentración de catalizador que impide que la luz ultravioleta penetre perfectamente y provoque la eliminación del colorante.

En los experimentos con la concentración mas alta de catalizador, en ambos casos, se observa una disminución importante de la concentración de colorante en los primeros minutos de irradiación, después de un determinado tiempo y alcanzado un valor máximo, ya no se observa disminución posterior de la concentración. En el caso del experimento con 20 mg/l de catalizador este valor máximo se consigue alrededor de los 35 minutos de irradiación. Este comportamiento podría deberse al agotamiento del peróxido de hidrogeno presente en la mezcla de reacción o a la forma en que este fue adicionado al reactor. En la primera suposición resulta claro que una vez que todo el peróxido ha reaccionado, el proceso Foto – Fenton se detendrá sin importar que la mezcla se mantenga en irradiación, por lo que la concentración del contaminante se mantendrá constante una vez que todo el reactivo se ha consumido. En el segundo caso, el cual esta relacionado al primero, se considera que este comportamiento cambiaria si el peróxido de hidrogeno se agrega continuamente a flujo constante durante todo el tiempo de experimentación y no solamente al inicio, como fue el caso de los experimentos realizados.

CAPITULO 6: CONCLUSIONES

Durante mucho tiempo se ha confiado en la propia naturaleza y en sus mecanismos de degradación para la limpieza de dichas aguas de desecho, pero los niveles de producción han superado con creces las posibilidades de la naturaleza para degradar elementos contaminantes. Es por eso, que fue necesario y aun sigue siendo necesaria la investigación de nuevos métodos de limpiar las aguas de desecho. En la búsqueda de dicha limpieza, muchos son los métodos que se han puesto en practica y sobre los que se han trabajado, pero dos son los métodos que mejores y mayores resultados han ofrecido, la fotodegradación homogénea y la fotodegradación heterogénea.

La industria textil, genera en su producción aguas de desecho que contienen colorantes entre otros elementos contaminantes. Muchos son los estudios que se realizan para la degradación de colorantes, pero los resultados no pueden generalizarse, puesto que muchos son los factores que influyen en la fotodegradación. El método que mejores resultados ofrece y en un menor margen de tiempo necesario para una optima degradación, es el Foto – Fenton.

Dicho método consigue una degradación casi total de los colorantes así como de otros contaminantes, pero el coste del catalizador necesario para la realización de dicho método (Fe (II)) es muy caro puesto que no muchas empresas se encargan de su producción. Por eso mismo, la otra vía analizada (Fotocatálisis heterogénea) es otra opción viable y mas económica, sin embargo no ofrece resultados positivos para determinados colorantes quedando inútil el proceso, además necesita de unos tiempos excesivos para obtener resultados positivos. En el estudio con luz ultravioleta en laboratorio aparecen unos compuestos intermedios durante la fotodegradación, haciendo prioritaria su detección para el posterior análisis en el descenso de la contaminación.

CAPITULO 8: BIBLIOGRAFIA

- (1) <http://www.educarchile.cl/Portal.Base/Web/VerContenido.aspx?ID=181984>
- (2) http://www.profesorenlinea.cl/ecologiaambiente/Contaminacion_termica.htm

- (3) http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Beer-Lambert
- (4) http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa_l%C3%ADquida
- (5) <http://www.manualdelombricultura.com/glosario/pal/137.html>
- (6) http://es.wikipedia.org/wiki/Punto_isoel%C3%A9ctrico
- (7) http://www.cisproquim.org.co/HOJAS_SEGURIDAD/Peroxido_de_hidrogeno.pdf
- **Acosta García, Luis (2009)** “Proceso foto fenton de oxidación química para el tratamiento de aguas residuales”. Universidad Carlos III (Madrid)
- **“Tratado constitutivo unión europeo sobre aguas”,** (15 de julio de 1980)
- **“proyecto europeo RESITEX”,** (30 Noviembre 2007).
- **Gómez Bachiller, Rafael** (2011) “Estudio de la degradación de nitro fenoles mediante fotocátalisis heterogénea”. Universidad Carlos III (Madrid)
- **Ollis,** 1991 “Environmental Science Technology 25, 1522-1529 “
- **Garcés Giraldo, Luis Fernando** (2012). “La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales”. Colombia. Revista lasallista de investigación. VOL 1. (Pag 83-90)
- **Blanco Jurado, José** (Julio 2009). “Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto – Fenton”. Universidad politécnica de Cataluña. (Cataluña)
- **Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, José Peral, Benigno Sánchez y Ana Isabel Cardona.** “diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones”.(2012)
- **Luis Fernando Garcés Giraldo, Alejandro Megia Franco, Gustavo Antonio Peñuela Mesa** (2004), “Fotodegradación con TiO₂ del colorante rojo amaranto en aguas”. Colombia. Revista la sallista de investigación. VOL 1 NUM 002 (pag 9 – 16)
- **Matías Chacón, Juan** (2002), “Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar.” XXVIII Congreso interamericano de ingeniería sanitaria y ambiental. Cancún (México)
- **Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de Naciones Unidas.,** “Decenio Internacional para la acción “el agua fuente de vida””. 2005 – 2015
- **Cabello Berdun, Santiago** (2000), “Degradación fotocatalitica de fenol mediante TiO₂ modificado mediante metales de transición y sulfato”. Universitas Malacitana. Málaga.

